DIE INNERE REIBUNG DES STICKSTOFFS BEI TIEFEN TEMPERATUREN.

INAUGURAL-DISSERTATION

EINER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT (II. SEKTION)
DER KÖNIGLICHEN LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
ZU MÜNCHEN ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
VORGELEGT AM 5. JULI 1902 VON

ADOLF BESTELMEYER.

LEIPZIG,
JOHANN AMBROSIUS BARTH.
1903.

Die nachstehend mitgeteilte Untersuchung wurde auf Anregung des Herrn Geheimrat Professor Dr. Röntgen ausgeführt. Es sei mir gestattet, demselben den herzlichsten Dank für die mir bei Ausführung der Arbeit in jeder Beziehung zu teil gewordene reiche Unterstützung auszusprechen.

Auch Herrn Professor Dr. Zehnder bin ich für mehrfache wertvolle Ratschläge zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Privatdozent Dr. Kohlschütter verdanke ich mehrere zweckdienliche Aufschlüsse bezüglich der Darstellung und Reinigung des Stickstoffs.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt.

Seite

Einleitung 5
Methode und Theorie der Versuche 14
Apparate 19
Reibungsapparat 19
Die Kapillaren 20
Gasbehälter 24
Messung der Drucke 25
Temperaturbäder 26
Wasserbad von Zimmertemperatur 26
Bäder für tiefe Temperaturen 29
Messung der Temperaturen 30
Eichung des Platinthermometers 34
Darstellung des Stickstoffs 41
Vorbereitung und Prüfung der Apparate 42
Ausführung der Versuche 43
Berechnung der Versuche 45
Genauigkeit der Resultate 52
Vergleichung der Beobachtungen mit der Theorie 55
Schlußresultat 59

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552325_0008

Einleitung.

Die kinetische Gastheorie in ihrer ursprünglichen Form geht von der Vorstellung aus, daß sich die Moleküle wie vollkommen elastische Kugeln verhalten. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich der Koeffizient der inneren Reibung:

$$\eta = 0{,}30967 \,.\, \varrho\, L\Omega \,^{1}),$$

wo ϱ die Dichte, L und Ω die nach dem Maxwellschen Gesetze berechneten Mittelwerte der Weglänge und der Geschwindigkeit bedeuten.

Da die Weglänge umgekehrt proportional der Dichte ist, so folgt hieraus zunächst die Unabhängigkeit der inneren Reibung von der Dichte; die experimentelle Bestätigung dieses überraschenden Resultates innerhalb weiter Grenzen ist eine der wichtigsten Stützen der kinetischen Gastheorie.

Andererseits müßte nach obiger Formel η proportional der Geschwindigkeit Ω, also proportional der Quadratwurzel der absoluten Temperatur wachsen; die Experimente dagegen haben eine stärkere Abhängigkeit von der Temperatur ergeben.

Cl. Maxwell [2]), der zuerst das Problem in Angriff nahm, fand durch Versuche den Reibungskoeffizienten proportional der absoluten Temperatur. Dies veranlaßte ihn zu einer Änderung der Theorie [3]); er setzte an Stelle der elastischen Kugeln Kraftzentra, die sich mit einer der fünften Potenz der Entfernung umgekehrt proportionalen Kraft abstoßen, und zeigte

1) O. E. Meyer, Kinet. Theorie d. Gase, 2. Aufl., p. 111 d. math. Zusätze, 1899.

2) Cl. Maxwell, Proc. Roy. Soc. **15.** p. 14—17. 1866; Phil. Trans. **156.** I. p. 249—268. 1866.

3) Cl. Maxwell, Proc. Roy. Soc. **15.** p. 167—171. 1866.

die Übereinstimmung dieser Theorie mit den Ergebnissen seiner Beobachtungen.

Die folgenden, nach verschiedenen Methoden ausgeführten Versuche einer Reihe von Forschern [1]) bestätigten die Versuchsergebnisse Maxwells nicht, indem sie meist ein langsameres Wachsen des Reibungskoeffizienten mit der Temperatur ergaben, als die neue Theorie erforderte, andererseits aber doch ein schnelleres, als der ursprünglichen Theorie entspricht. Indessen sind Maxwells Arbeiten wohl der Grund gewesen, weshalb es üblich wurde, die Versuchsergebnisse durch die Formel

$$\eta = (1 + \alpha T)^n$$

darzustellen, in der Hoffnung, für n eine einfache Zahl zu finden. Für Luft und andere permanente Gase erhielt man ungefähr $n = \frac{3}{4}$, während sich bei den leichter koerzibeln Gasen und bei den Dämpfen der Wert von n wenig kleiner als 1 ergab.

Im Laufe dieser Untersuchungen, besonders aber durch eingehende und sorgfältige Messungen S. W. Holmans [2]) wurde festgestellt, daß die angenommene Formel mit konstantem n, die übrigens auch in der Theorie keine entsprechende Erklärung und Stütze fand, überhaupt nicht geeignet ist, die Versuchsergebnisse befriedigend darzustellen, daß vielmehr die Zähigkeit bei hoher Temperatur langsamer mit dieser wächst.

Will man bei der ursprünglichen Theorie der elastischen Kugeln bleiben, so muß man, worauf zuerst Stefan [3]) aufmerksam machte, annehmen, daß die mittlere freie Weglänge bei gleicher Dichte mit der Temperatur zunehme, und diese

---

1) O. E. Meyer, Pogg. Ann. **148.** p. 203—236. 1873; A. v. Obermayer, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **71.** (II.) p. 281—308. 1874; **73.** (II.) p. 433—474. 1876; J. Puluj, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **73.** (II.) p. 589—628. 1876; E. Warburg, Pogg. Ann. **159.** p. 399—415. 1876; S. W. Holman, Proc. Amer. Ac. **12.** p. 41—50. 1876; Phil. Mag. (5) **3.** p. 81—86. 1877; E. Wiedemann, Fortschritte der Physik **32.** p. 206—207. 1876; O. Schumann, Wied. Ann. **23.** p. 353—403. 1884.

2) S. W. Holman, Proc. Amer. Ac. **21.** p. 1—44. 1885; Phil. Mag. (5) **21.** p. 199—222. 1886.

3) J. Stefan, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. **65.** (II.) p. 339. 1872.

Forderung würde erfüllt werden, wenn die Größe der Moleküle mit wachsender Temperatur abnähme; die Schwierigkeit bei dieser Hypothese war, daß man sich keine befriedigende Rechenschaft geben konnte über den Grund einer derartigen bedeutenden Verkleinerung des Molekularvolumens bei hoher Temperatur.

Hier setzte W. Sutherland [1]) ein. Er zeigte durch Berücksichtigung der Anziehungskräfte der Moleküle, daß wir es bei der Berechnung der freien Weglänge nicht mit der wirklichen räumlichen Ausdehnung der Moleküle, sondern mit einer scheinbaren zu tun haben. Bewegen sich nämlich zwei Moleküle so, daß sie bei Abwesenheit anziehender Kräfte dicht nebeneinander vorbeifliegen würden, ohne sich zu berühren, so werden ihre Bahnen durch eine zwischen ihnen wirkende Anziehungskraft so viel abgelenkt werden, daß ein Zusammenstoß erfolgt; diese Ablenkung wird um so stärker sein, je längere Zeit die ablenkende Kraft wirkt, je geringer also die Geschwindigkeit der Moleküle ist. Indem Sutherland diesen Gedanken rechnerisch verfolgte, fand er, daß der gewöhnliche Ausdruck für die Zahl der Zusammenstöße mit der Größe $(1 + C/\theta)$ zu multiplizieren, die Weglänge also mit derselben Größe zu dividieren sei. θ bedeutet die absolute Temperatur und C eine Konstante des betreffenden Gases, welche proportional ist der bis zum Zusammenstoß zweier Moleküle von ihrer gegenseitigen Anziehungskraft geleisteten Arbeit. Für das Verhältnis der Reibungskoeffizienten bei zwei verschiedenen Temperaturen θ_1 und θ_2 erhält man demnach:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \left(\frac{\theta_1}{\theta_2}\right)^{1/2} \frac{1 + \frac{C}{\theta_2}}{1 + \frac{C}{\theta_1}}.$$

Sutherland selbst hat diese Formel durch Vergleichuug mit den Resultaten von S. W. Holman und von C. Barus [2]) geprüft und innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler bestätigt gefunden.

1) W. Sutherland, Phil. Mag. (5) **36.** p. 507—531. 1893; vgl. auch das Lehrbuch von O. E. Meyer, p. 79 der math. Zusätze.

2) C. Barus, Wied. Ann. **36.** p. 358—398. 1889.

Holman hat die Reibung der Luft zwischen 0 und 124° und der Kohlensäure zwischen 0 und 225° in Intervallen von etwa 20° untersucht. Er bediente sich der Transpirationsmethode und zwar ließ er das zu untersuchende Gas nacheinander durch zwei auf verschiedener Temperatur gehaltene Kapillaren strömen; durch Messung des Druckes vor, zwischen und nach den Kapillaren konnte er direkt das Verhältnis der Reibungskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen bestimmen. Abgesehen von der Eliminierung der Volumen- und Zeitmessung besitzt diese Methode noch den weiteren bemerkenswerten Vorteil, daß durch beide Kapillaren genau dasselbe Gas strömt und infolgedessen etwaige Verunreinigungen des letzteren das Resultat weniger beeinflussen, ein Umstand, der bei Benützung kleiner Temperaturintervalle besonders stark ins Gewicht fällt. Demgemäß sind die Resultate der Arbeit, die sich durchwegs durch Umsicht und Sorgfalt auszeichnet, wohl als bis auf einige Tausendstel sicher anzusehen. Innerhalb dieser Fehlergrenzen bewegen sich auch die Abweichungen der experimentell gefundenen Werte von den von Sutherland berechneten; da Holman seine Resultate durch eine Formel von der Form $(1 + \alpha T)^n$ nicht befriedigend darstellen konnte, sondern statt derselben eine empirische Formel mit zwei willkürlichen Konstanten, für Kohlensäure sogar eine solche mit drei Konstanten wählen mußte, so ist die Übereinstimmung mit der Sutherlandschen Formel ein sehr wertvoller Beleg für die Berechtigung der letzteren.

Weniger günstig verhält es sich mit den Versuchen von Barus, der die Zähigkeit der Luft und des Wasserstoffs bis zur Temperatur der Weißglühhitze untersucht hat. Bei diesen hohen Temperaturen wachsen die experimentellen Schwierigkeiten außerordentlich. Die hauptsächlichste besteht in der Herstellung und Messung genügend konstanter Temperaturbäder. Als solche benützte Barus die Luftsäule im Zylinder einer Argandschen Petroleumlampe und die Flamme eines mit Schornstein versehenen Bunsenbrenners, mit dem die Temperatur durch Anwendung eines Luftgebläses bis 1300° gesteigert werden konnte. Der Reibungsapparat bestand aus einigen zu engen Spiralen aufgewundenen Platinkapillaren. Die Temperaturen wurden durch Thermoelemente aus Platin und Platin-

iridium gemessen, die mit dem Porzellanluftthermometer verglichen worden waren. Für die innere und äußere Fläche der Spule ergaben sich Temperaturunterschiede von 0 bis 30°.

Eine kaum minder bedeutende Fehlerquelle, als die Herstellung und Messung der Temperaturen, bildet die Art der Einfügung der Kapillaren. Dieselben befanden sich mit beiden Enden auf Zimmertemperatur und wurden nur in der Mitte erhitzt. Bei dem Fehlen einer scharfen Grenze zwischen heißem und kaltem Teil ist die Einsetzung eines Zahlenwertes für dieselbe ziemlich willkürlich. Befindet sich die ganze Kapillare auf Zimmertemperatur, so ist ihr Reibungswiderstand ihrer Länge L proportional; befindet sich der mittlere Teil auf einer sehr hohen Temperatur, so ist der Widerstand, den das durchströmende Gas in den kalten Enden erfährt, sehr klein gegen den im heißen Teil. Der prozentuale Fehler in der Berechnung des Reibungskoeffizienten ist daher nahezu gleich dem Fehler in der Bestimmung der Länge des heißen Teiles; diese setzt Barus gleich 29 cm; ein Fehler von nur 0,5 cm auf jeder Seite in der Bestimmung der Grenze zwischen heiß und kalt beeinflußt daher das Resultat um ungefähr 3 Proz.

Weitere Fehlerquellen liegen in der Absorption des Gases durch das rasch wechselnde, kalte Wasser der pneumatischen Wanne (für Wasserstoff wurden diesbezügliche Korrektionen bis zu 2 Proz. angebracht), in der Nichtberücksichtigung der thermischen Längenausdehnung der Kapillare und in der Vernachlässigung der Gleitung. In der theoretischen Betrachtung über letztere ist dem Verfasser ein Irrtum unterlaufen, indem er den Gleitungskoeffizienten $\zeta = \zeta_0 \sqrt[6]{1 + \alpha T}$ setzt[1]; $\sqrt[6]{1 + \alpha T}$ ist nach den Ergebnissen seiner Beobachtungen das Gesetz der Änderung der Weglänge mit der Temperatur bei konstanter Dichte; da aber das Gas immer unter dem gleichen Druck untersucht wurde, so kommt noch der Faktor $(1 + \alpha T)$ hinzu. Nimmt man den Gleitungskoeffizienten bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck nach E. Warburg[2] gleich 0,00001, so erhält man nach der Theorie für den Einfluß der

1) C. Barus, l. c. p. 383.
2) E. Warburg, Pogg. Ann. **159.** p. 399—415. 1876.

Gleitung auf das Resultat bei 1000° nicht ganz 2 Proz. für Luft und das Doppelte für Wasserstoff.

Erwägt man die erörterten Punkte zusammen, so wird man auf Fehler von 5 Proz. rechnen und solche bis zur doppelten Größe nicht ausschließen dürfen. Oberhalb 1000° bewirkt außerdem, wie Barus hervorhebt, die Diffusion durch das glühende Platin Fehler; deren Größe entzieht sich wohl einer Schätzung.

Um nun die Resultate mit den Forderungen der Sutherlandschen Theorie zu vergleichen, habe ich eine graphische Darstellung angewendet. Da es sich um das Gesetz der Änderung der Weglänge mit der Temperatur handelt, empfiehlt es sich aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial den Einfluß der Änderung der molekularen Geschwindigkeit auf die Reibung auszuschalten. Ich habe daher die Zahlenwerte der Größe η_T/η_{0° für Luft zunächst durch $\sqrt{1+\alpha T}$ dividiert; der Quotient ist dann gleich der molekularen Weglänge, diejenige bei $0^\circ = 1$ gesetzt. Diese Werte wurden als Ordinaten aufgetragen (Fig. 1), während die Abszissen die zugehörigen Temperaturen bedeuten. Ferner habe ich die nach der entsprechenden Sutherlandschen Formel berechneten Werte der Weglänge als Kurve eingetragen; die Konstante C ist dabei gleich 113 gesetzt, wie sich aus den Holmanschen Werten für Luft ergibt. Endlich sind zum Vergleich auch die letzteren Werte selbst eingetragen.

Aus dieser Darstellung geht hervor, daß die Abweichung der Barusschen Werte von der Sutherlandschen Kurve nicht größer ist, als oben als zulässig bezeichnet wurde; aber wenn man von den der Gasdiffusion wegen unsicheren Werten bei 1210° und 1216° absieht, so liegen die Werte sämtlich unter der Sutherlandschen Kurve[1]); bei der Unsicherheit

1) In der Berechnung von Sutherland erscheint bei 442° der berechnete Wert etwas kleiner als der von Barus angegebene; dies rührt daher, daß Sutherland die Zahlen einer kurzen Veröffentlichung im Amer. Journ. of Sc. (3) **135.** p. 407—410 1888 entnommen hat, während der vorliegenden Betrachtung die in Wied. Ann. **36.** p. 386. 1889 angegebenen Zahlen zu Grunde liegen; diese weichen von den ersteren bis zu 1 Proz. ab. Außerdem ist Sutherland bei Berechnung der Werte für 1210° und 1216° ein Rechenfehler unterlaufen.

der Barusschen Werte hat das wenig zu bedeuten; nur können sie nicht als eine gewichtige Bestätigung der Sutherlandschen Theorie angesehen werden; mindestens ebensogut genügt ihnen z. B. das von Barus empirisch angenommene Gesetz, wonach die Weglänge der sechsten Wurzel aus der absoluten Temperatur proportional ist. Das einzige, was be-

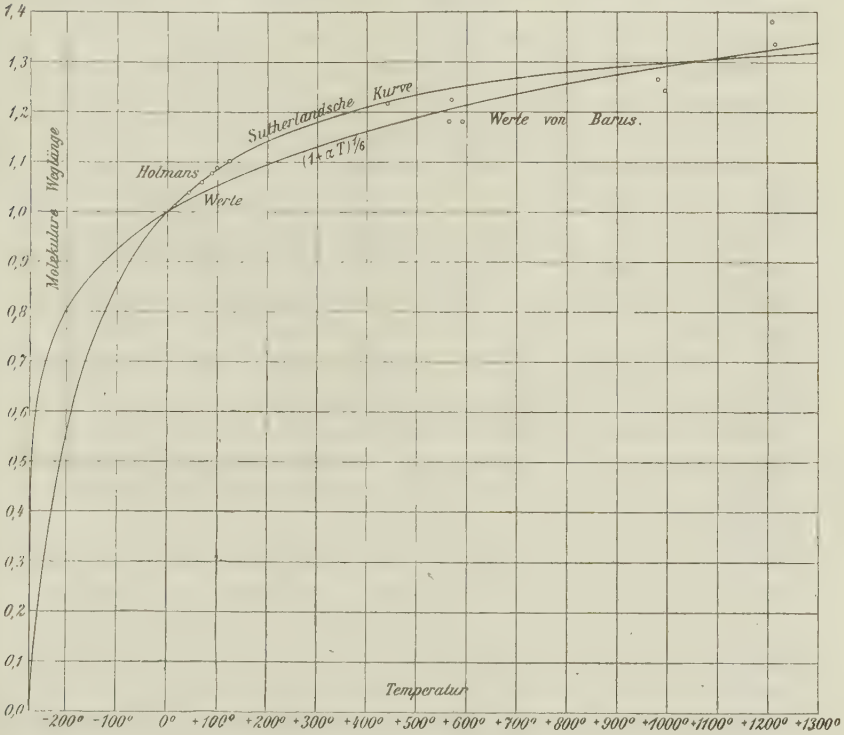


Fig. 1.

züglich der Weglänge aus den Barusschen Werten entnommen werden kann, ist, daß dieselbe zwischen 400° und 1000° um etwa $^1/_5$ größer ist als bei 0°; aber schon die Frage, ob innerhalb des Intervalles von 400—1000° die Weglänge zunimmt, kann kaum mit Sicherheit entschieden werden.

In neuerer Zeit hat P. Breitenbach[1]) ziemlich umfang-

1) P. Breitenbach, Erlanger Inaug.-Diss. 1898; Wied. Ann. 67. p. 803—827. 1899.

reiche Messungen über die Zähigkeit von Luft, Wasserstoff, Kohlensäure, Äthylen und Methylchlorid veröffentlicht. Er bediente sich ebenfalls der Transpirationsmethode und wandte Temperaturbäder von -21^0, 15^0, 99^0, $182{,}4^0$ und 302^0 an. Die Berechnung nach der Formel $(1 + \alpha T)^n$ ergab oberhalb 15^0 mit steigender Temperatur fallende Werte von n, während n andererseits auch unterhalb 15^0 abnahm. Nachträglich [1]) hat Breitenbach seine Resultate auch nach der Sutherlandschen Formel berechnet. Da er die Abnahme des Exponenten n unterhalb 15^0 durch einen Fehler in der Kalibrierung der zwei benützten Kapillaren hervorgerufen glaubte, brachte er zunächst an den mit Kapillare I erhaltenen Resultaten eine Korrektion von $-0{,}5$ Proz. an, die der Differenz der Mittelwerte sämtlicher mit Kapillare I und Kapillare II bei gleicher Temperatur angestellter Versuche entspricht; auch dann bleibt n unterhalb 15^0 noch kleiner als oberhalb 15^0; die Werte bei -21^0 wurden deshalb zur weiteren Berechnung nicht benützt, in der Annahme, daß sie durch einen konstanten Versuchsfehler wesentlich gefälscht seien. Aus den übrigen Werten wurden für jedes Gas die Konstante C der Sutherlandschen Formel, und mit diesem C wieder umgekehrt die Werte von η für die betreffenden Temperaturen berechnet. Abgesehen von den Werten für -21^0 stimmen die berechneten mit den beobachteten Werten innerhalb einiger Zehntel Prozente, nur bei Äthylen, und einmal bei Wasserstoff, Gasen, deren Reibungskoeffizienten besonders stark durch geringe Beimengungen von Luft beeinflußt werden, erreichen die Differenzen die Größe von 0,6—0,7 Proz.; bei -21^0 ist der Unterschied zwischen Beobachtung und Rechnung meist -1 Proz. Die Größe der Konstante C weicht zum Teil nicht unerheblich von früheren Bestimmungen ab. Immerhin wird man, wie es auch der Verfasser tut, die Versuchsergebnisse als eine Bestätigung der Sutherlandschen Theorie ansehen dürfen.

H. Schultze hat die Zähigkeit von Argon [2]) und Helium [3]) bei den Temperaturen 15^0, 100^0, 184^0 ebenfalls nach der

1) P. Breitenbach, Ann. d. Phys. 5. p. 166—169. 1901.
2) H. Schultze, Ann. d. Phys. 5. p. 140—165. 1901.
3) H. Schultze, Ann. d. Phys. 6. p. 302—314. 1901.

Transpirationsmethode gemessen und mit der Theorie verglichen. Während sich bei der Berechnung nach der Formel $(1 + \alpha T)^n$ mit steigender Temperatur für beide Gase wieder fallende Werte von n ergaben, gibt die Sutherlandsche Formel eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment; die Differenz zwischen diesen ist stets kleiner als 0,3 Proz.

Das Ergebnis sämtlicher besprochener Versuche wird man dahin zusammenfassen können, *daß die Sutherlandsche Formel innerhalb des Intervalles von 0—300° durch die Erfahrung bestätigt ist, und daß ihr die Versuche über 300° nicht widersprechen.* Erwägt man noch, daß sie aus Vorstellungen abgeleitet ist, die auch sonst in der kinetischen Gastheorie zu bemerkenswerten Erfolgen geführt haben, und daher allgemein üblich geworden sind, sowie ferner, daß sie eine sehr ungezwungene und plausible Erklärung der Tatsache liefert, daß die Reibung der Dämpfe und leicht koerziblen Gase stärker mit der Temperatur veränderlich ist als die der permanenten Gase, dann wird man sie mit hoher Wahrscheinlichkeit für den Ausdruck eines wirklichen Naturgesetzes halten müssen. Um so wünschenswerter erscheint es, ihre Prüfung auf ein noch bedeutend größeres Temperaturintervall zu erstrecken. Diese Aufgabe bildet den Gegenstand der vorliegenden Experimentaluntersuchung. Das untersuchte Temperaturintervall ist das zwischen + 19° und — 192°, das untersuchte Gas Stickstoff.

Die Anwendung tiefer Temperaturen bietet mehrfache Vorteile. Zunächst hat man durch Benützung flüssiger Luft ein Temperaturintervall zur Verfügung, das in allen Fällen, in denen es auf das Verhältnis der absoluten Temperaturen ankommt, an Ausdehnung ungefähr dem Temperaturintervall von Zimmertemperatur bis 800° gleichkommt; die experimentellen Schwierigkeiten dagegen sind viel geringer als bei den Versuchen von Barus, die zu erzielende Genauigkeit dementsprechend bedeutend höher. Für den vorliegenden Fall sind die Verhältnisse noch wesentlich günstigere; denn nach der Sutherlandschen Theorie ist die Veränderung der Weglänge bei tiefen Temperaturen bedeutend stärker als bei hohen. Wie aus Fig. 1 zu entnehmen ist, müßte sich das Verhältnis der Weglänge bei 1200° zu der bei 20° zu 1,3 ergeben, das

der Weglänge bei 20° zu der bei — 190° zu 1,7; die Änderung von — 190° bis + 20° wäre also prozentual mehr als doppelt so groß als die von 20—1200°.

Methode und Theorie der Versuche.

Die Versuche wurden nach der Transpirationsmethode in der von Holman angegebenen Form angestellt.

Die schematische Anordnung des Reibungsapparates ist aus Fig. 2 (p. 19) zu ersehen. Aus einem Gasometer von konstantem Druck strömt das Gas nacheinander durch zwei Kapillaren, die durch Bäder auf verschiedenen Temperaturen gehalten werden können, nach einem Behälter von ebenfalls konstantem Druck. Gemessen wird der Druck des Gases vor, zwischen und nach den beiden Kapillaren; außerdem werden die Temperaturen der letzteren bestimmt. Einige Zeit nach Beginn des Versuches tritt ein stationärer Strömungszustand ein; dann besteht nach Holman die Gleichung:

$$\frac{\eta_T}{\eta_0} = \frac{R_2^4 \lambda_1}{R_1^4 \lambda_2} \cdot \frac{p''^2 - p'''^2}{p'^2 - p''^2} \cdot \frac{1 + 3\beta T}{1 + \alpha T},$$

worin die einzelnen Größen die folgende Bedeutung haben:

η_T, η_0 = Reibungskoeffizient bei T^0 bez. 0^0,
R_1, R_2, λ_1, λ_2 = Radius und Länge der Kapillaren 1 und 2,
p' = Druck des Gases vor Kapillare 1,
p'' = „ „ „ zwischen Kapillare 1 und 2,
p''' = „ „ „ nach Kapillare 2,
0^0, T^0 = Temperatur der Kapillare 1 bez. 2,
β = linearer Ausdehnungskoeffizient des Glases,
α = Ausdehnungskoeffizient des Gases.

Von dieser Formel ausgehend hat Holman eine sehr ausführliche Kritik der Methode gegeben und den Einfluß der Beobachtungsfehler auf das Resultat eingehend diskutiert[1]); da die Formel aber einen vollkommen stationären Zustand zur Voraussetzung hat, der sich in Wirklichkeit nicht mit absoluter Genauigkeit herstellen läßt, so ist aus ihr kein Anhalt darüber zu gewinnen, welchen Einfluß zeitliche Veränderungen der einzelnen Größen auf das Resultat haben. Um die Ver-

1) S. W. Holman, Proc. Amer. Ac. **21.** p. 25. 1885/1886.

hältnisse ganz zu übersehen, soll daher im folgenden die Ableitung der Formeln ohne die beschränkende Voraussetzung einer vollkommenen Konstanz der in Betracht kommenden Größen gegeben werden.

Es beziehe sich:

Index 1 auf die erste Kapillare,
„ 2 „ „ zweite „
(') auf den Raum vor der ersten Kapillare,
('') „ „ „ zwischen beiden Kapillaren,
(''') „ „ „ nach der zweiten Kapillare.

Es bezeichne ferner:

$p' p'' p'''$ die betreffenden Drucke in absolutem Maß,
p_0 den Druck von 76 cm Quecksilber in absolutem Maß,
$b' b'' b'''$ die Höhen der Quecksilbersäulen in den Manometerröhren in cm,
b den Barometerstand,
$R_1 R_2$, $\lambda_1 \lambda_2$ Radius und Länge der Kapillaren bei 0°,
$T_1 T_2$ die Temperaturen der Kapillaren,
T''' die Temperatur des in freier Luft befindlichen Teiles des Raumes zwischen den Kapillaren,
$\eta_1 \eta_2$ die Reibungskoeffizienten,
$\zeta_1 \zeta_2$ die Gleitungskoeffizienten,
β den linearen Ausdehnungskoeffizienten des Glases,
$C_1 C_2$ die Größen $\dfrac{\pi R^4 (1 + \beta T)^3}{8 \eta \lambda} \left(1 + 4 \dfrac{\zeta}{R}\right)$,
$M_1 M_2$ die in der Zeit t durch Kapillare 1 bez. 2 transpirierten Gasmassen,
M'' die Gasmasse zwischen den Kapillaren,
γ_0 das spezifische Gewicht des Stickstoffs bei 0° und 76 cm Druck,
a den Ausdehnungskoeffizienten des Stickstoffs,
V_1'' den auf der Temperatur T_1 befindlichen Teil des Volumens zwischen den Kapillaren,
V_2'' den auf T_2 befindlichen Teil dieses Volumens,
V'' „ „ T'' „ „ „ „
V_0'' „ „ T'' „ „ „ „ für den Fall $p'' = 0$,
Q den Querschnitt der Manometerröhren,
q den Querschnitt der die Kapillaren verbindenden Glasröhre,
s das spezifische Gewicht des Quecksilbers,
g die Beschleunigung der Schwere,
$l_1 l_2$ die Entfernung der Oberflächen der Badflüssigkeiten von oberhalb derselben gelegenen festen Ebenen.

Nach O. E. Meyers[1]) angenäherter Theorie der Strömung eines Gases durch eine Kapillarröhre wird in der Zeit dt

1) O. E. Meyer, Pogg. Ann. **127.** p. 261. 1866.

durch die Kapillare 1 das unter dem Druck p bei der Temperatur T_1 gemessene Volumen transpiriert:

$$d\,V_1 = C_1 \frac{p'^2 - p''^2}{2\,p}\,d\,t,$$

oder die Masse:

$$d\,M_1 = \frac{\gamma_0\,C_1}{2\,(1+\alpha\,T_1)} \cdot \frac{p'^2 - p''^2}{p_0} \cdot d\,t;$$

analog durch die zweite Kapillare:

$$d\,M_2 = \frac{\gamma_0\,C_2}{2\,(1+\alpha\,T_2)} \cdot \frac{p''^2 - p'''^2}{p_0} \cdot d\,t.$$

Die Zunahme von M'' in der Zeit $d\,t$ ist daher:

$$(1)\quad d\,M'' = d\,M_1 - d\,M_2 = \frac{\gamma_0}{p_0}\left(\frac{C_1(p'^2-p''^2)}{2\,(1+\alpha\,T_1)} - \frac{C_2(p''^2-p'''^2)}{2\,(1+\alpha\,T_2)}\right) d\,t.$$

Andererseits ist:

$$M'' = \gamma_0 \cdot \frac{p''}{p_0} \cdot \left(\frac{V_1''}{1+\alpha\,T_1} + \frac{V_2''}{1+\alpha\,T_2} + \frac{V''}{1+\alpha\,T''}\right),$$

woraus durch Differentiation nach der Zeit folgt:

$$(2)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{d\,M''}{d\,t} = \frac{\gamma_0}{p_0}\Bigg\{ & \frac{d\,p''}{d\,t}\left(\frac{V_1''}{1+\alpha\,T_1} + \frac{V_2''}{1+\alpha\,T_2} + \frac{V''}{1+\alpha\,T''}\right) \\ & - \alpha\,p''\left(\frac{V_1''}{(1+\alpha\,T_1)^2}\cdot\frac{d\,T_1}{d\,t} + \frac{V_2''}{(1+\alpha\,T_2)^2}\cdot\frac{d\,T_2}{d\,t} + \frac{V''}{(1+\alpha\,T'')^2}\cdot\frac{d\,T''}{d\,t}\right) \\ & + p''\left(\frac{1}{1+\alpha\,T_1}\cdot\frac{d\,V_1''}{d\,t} + \frac{1}{1+\alpha\,T_2}\cdot\frac{d\,V_2''}{d\,t} + \frac{1}{1+\alpha\,T''}\cdot\frac{d\,V''}{d\,t}\right)\Bigg\}. \end{aligned}\right.$$

Was die Änderung der Volumina $V_1''\,V_2''\,V''$ mit der Zeit betrifft, so ändert sich zunächst V'' infolge des Steigens und Fallens des Quecksilbers in dem mittleren Manometerrohr. Außerdem tritt eine Verschiebung der Teilvolumina ein, wenn sich infolge des Verdampfens der flüssigen Luft oder des ebenfalls verwendeten Kohlensäureschnees die Eintauchtiefe der inneren Vorkühlungsrohre ändert. Die Größe dieser Verschiebung läßt sich nicht genau angeben; doch ist sie jedenfalls nicht größer, als wenn die Grenze zwischen V'' gegen V_1'' bez. V_2'' um ebensoviel verschoben würde, als das Niveau des Kältebades sinkt; dieser obere Grenzwert soll in die Rechnung eingeführt werden. Dann ergeben sich die zeitlichen Volumenänderungen:

$$\frac{d\,V_1''}{d\,t} = -\,q\,\frac{d\,l_1}{d\,t}, \qquad \frac{d\,V_2''}{d\,t} = -\,q\,\frac{d\,l_2}{d\,t},$$

$$\frac{d\,V''}{d\,t} = q\left(\frac{d\,l_1}{d\,t} + \frac{d\,l_2}{d\,t}\right) - Q\,\frac{d\,b''}{d\,t}.$$

Unter Benützung dieser Werte folgt durch Kombination von (1) und (2):

$$(3)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{C_1(p'^2-p''^2)}{2(1+\alpha T_1)} - \frac{C_2(p''^2-p'''^2)}{2(1+\alpha T_2)} = \frac{dp''}{dt}\left(\frac{V_1''}{1+\alpha T_1} + \frac{V_2''}{1+\alpha T_2} + \frac{V''}{1+\alpha T''}\right)\\ &\quad - \alpha p''\left(\frac{V_1''}{(1+\alpha T_1)^2}\cdot\frac{dT_1}{dt} + \frac{V_2''}{(1+\alpha T_2)^2}\cdot\frac{dT_2}{dt} + \frac{V''}{(1+\alpha T'')^2}\cdot\frac{dT''}{dt}\right)\\ &\quad + p''\left(\left(\frac{1}{1+\alpha T''} - \frac{1}{1+\alpha T_1}\right)q\frac{dl_1}{dt} + \left(\frac{1}{1+\alpha T''} - \frac{1}{1+\alpha T_2}\right)\right.\\ &\qquad\qquad \left.\cdot q\frac{dl_2}{dt} - \frac{Q}{1+\alpha T''}\frac{db''}{dt}\right). \end{aligned}\right.$$

und hieraus ergibt sich schließlich:

$$(4)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{R_2^4\,\lambda_1}{R_1^4\,\lambda_2}\cdot\frac{p''^2-p'''^2}{p'^2-p''^2}\cdot\frac{1+\alpha T_1}{1+\alpha T_2}\cdot\left(\frac{1+\beta T_2}{1+\beta T_1}\right)^3\\ &\qquad\qquad \cdot\frac{1+4\frac{\zeta_2}{R_2}}{1+4\frac{\zeta_1}{R_1}}\cdot\{1+\Delta\}. \end{aligned}\right.$$

Hierin hat Δ die Bedeutung:

$$\begin{aligned} \Delta = {} & \frac{16\,\eta_2\,\lambda_2}{\pi R_2^4\left(1+4\frac{\zeta_2}{R_2}\right)}\cdot\frac{1+\alpha T_2}{(1+\beta T_2)^3}\cdot p''^2\,\frac{1}{-p'''^2}\cdot\\ &\cdot\left[\frac{dp''}{dt}\left(\frac{V_1''}{1+\alpha T_1} + \frac{V_2''}{1+\alpha T_2} + \frac{V''}{1+\alpha T''}\right)\right.\\ &- \alpha p''\left(\frac{V_1''}{(1+\alpha T_1)^2}\cdot\frac{dT_1}{dt} + \frac{V_2''}{(1+\alpha T_2)^2}\cdot\frac{dT_2}{dt} + \frac{V''}{(1+\alpha T'')^2}\cdot\frac{dT''}{dt}\right)\\ &+ p''\left(\left(\frac{1}{1+\alpha T''} - \frac{1}{1+\alpha T_1}\right)q\frac{dl_1}{dt} + \left(\frac{1}{1+\alpha T''} - \frac{1}{1+\alpha T_2}\right)q\frac{dl_2}{dt}\right.\\ &\qquad\left.\left.- \frac{Q}{1+\alpha T''}\cdot\frac{db''}{dt}\right)\right]. \end{aligned}$$

Δ ergibt die Korrektion, die zur Holmanschen Formel noch hinzukommt. Richtet man den Versuch so ein, daß zur Zeit der Beobachtung p'' nahe konstant ist, so ist die Korrektion klein, und es genügt dem in Δ vorkommenden η_2 den Wert beizulegen, der sich aus Formel (4) ohne Berücksichtigung von Δ ergibt.

Bei entsprechender Konstruktion des Apparates läßt sich das ganze Korrektionsglied sogar so klein machen, daß es überhaupt kaum in Betracht kommt. Zu diesem Zweck sind die Kapillaren so zu wählen, daß ihr Reibungswiderstand nicht unnötig groß ist, und das Volumen zwischen den beiden Kapillaren ist möglichst klein zu gestalten. Diese beiden Gesichtspunkte sind auch deswegen zu beachten, weil davon die Schnelligkeit abhängt, mit der der stationäre Zustand erreicht wird.

Für die Zeit t, die vergeht, bis der Druck zwischen den beiden Kapillaren einen bestimmten Wert p'' erreicht, läßt sich unter Vernachlässigung der von

$$\frac{dT_1}{dt}, \quad \frac{dT_2}{dt}, \quad \frac{dT''}{dt}, \quad \frac{dl_1}{dt} \text{ und } \frac{dl_2}{dt}$$

abhängigen Glieder aus Gleichung (3) die Beziehung ableiten:

$$t = \frac{\frac{1}{\mathfrak{p}''} \log \frac{(p''+\mathfrak{p}'')(p_0''-\mathfrak{p}'')}{(p''-\mathfrak{p}'')(p_0''+\mathfrak{p}'')} \left(\frac{V_1''}{1+\alpha T_1} + \frac{V_2''}{1+\alpha T_2} + \frac{V_0''}{1+\alpha T''} \right) + \frac{2Q}{sg(1+\alpha T'')} \cdot \log \frac{p_0''^2 - \mathfrak{p}''^2}{p''^2 - \mathfrak{p}''^2}}{\frac{C_1}{1+\alpha T_1} + \frac{C_2}{1+\alpha T_2}},$$

wenn p_0'' den Druck zur Zeit 0 und $\mathfrak{p}''$ den dem stationären Zustand entsprechenden Druck bezeichnet; log bedeutet den natürlichen Logarithmus. Zur Annäherung von p'' an $\mathfrak{p}''$ bis auf $^1/_{10}$ mm Quecksilber sind nach dieser Formel für die Verhältnisse meiner Versuche, wenn die erste Kapillare auf Zimmertemperatur, die zweite auf der Temperatur der flüssigen Luft gehalten wird, 18 Min. nötig, falls man vom Drucke $p_0'' = 0$ ausgeht, und 21 Min., wenn man vom Drucke $p_0'' = 72$ cm ausgeht; befinden sich beide Kapillaren auf Zimmertemperatur, so wird eine gleiche Annäherung an die Ruhelage in ca. 80 Min. erreicht.

Der Einfluß des Korrektionsgliedes der Formel (4) auf die vorliegenden Versuche wird bei Besprechung der Berechnung der Versuche betrachtet werden.

Apparate.

(Die Gesamtanordnung ist aus Tafel I zu ersehen.)

Reibungsapparat.

(Fig. 2 und Tafel II.)

Der Reibungsapparat ist ganz aus Glas hergestellt, und um jede Undichtheit auszuschließen, an allen Verbindungsstellen zusammengeblasen.

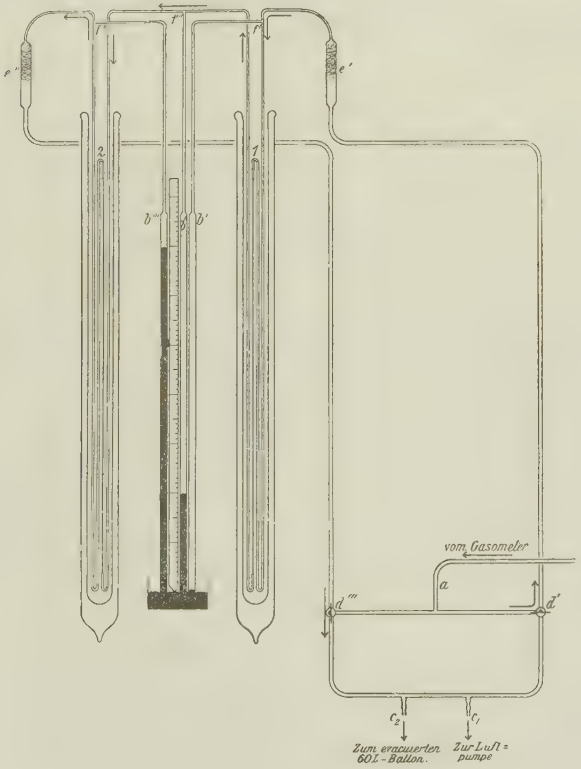


Fig. 2.

Das von einem Gasometer kommende Gas tritt durch a (Fig. 2) ein, und verläßt den Apparat bei c_2, von wo es nach einem bis auf wenige Zentimenter ausgepumpten Glasballon von 60 Liter Inhalt strömt. Je nach der Stellung der Drei-

weghähne d' und d''' durchströmt es das Röhrensystem mit den beiden Kapillaren 1 und 2 in der durch die Pfeile angedeuteten oder in der entgegengesetzten Richtung. Die beiden Hähne waren mit einer Mischung von Paraffin und Vaselinöl gedichtet. Bei e' und e''' hat das Gas reine Watte zum Zweck der Staubentziehung zu passieren. Die die beiden Kapillaren verbindende Glasröhre hat einen inneren Durchmesser von 0,22 cm. Von f' f''' f''' führen Glasröhren zu den Manometerröhren b' b'' b'''. c_1 steht mit einer automatischen Quecksilberluftpumpe Sprengelschen Systems und durch diese mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung.

Die Kapillaren.

Aus einer großen Anzahl Kapillaren wurden durch Kalibrieren zwei Stücke von möglichst gleichem und gleichmäßigem Querschnitt und ungefähr 80 cm Länge ausgesucht. Die Ausmessung derselben geschah im wesentlichen nach der von H. Schultze[1]) angegebenen Methode; nach Anschmelzen kurzer Rohransätze wurde die Kalibrierung durch Messung der Länge eines Quecksilberfadens an den verschiedenen Stellen der Kapillaren auf der Teilmaschine ausgeführt; da diese nur Verschiebungen bis zu 50 cm gestattete, so mußten die Kapillaren durch in der Mitte eingeätzte Marken in zwei Abteilungen zerlegt werden. Die unter Berücksichtigung der Menisken auf eine Temperatur von 20° reduzierte Länge des Quecksilberfadens betrug an den aufeinander folgenden Stellen der Kapillare 1 in cm: 4,000, 3,982, 3,948, 4,004, 4,038, 4,080, 4,097, 4,140, 4,176, 4,200, 4,198, 4,163, 4,154, 4,174, 4,172, 4,152, 4,171, 4,170, 4,170.

In analoger Weise ergab sich für Kapillare 2 die reduzierte Länge des Kalibrierungsfadens (eines anderen als bei Kapillare 1): 3,509, 3,510, 3,524, 3,533, 3,549, 3,565, 3,578, 3,568, 3,581, 3,584, 3,581, 3,572, 3,569, 3,567, 3,587, 3,607, 3,614, 3,614, 3,636, 3,649, 3,655, 3,663.

Die Enden wurden nicht in der von Schultze angegebenen Weise berücksichtigt, sondern der Durchmesser derselben gleich

1) H. Schultze, Hallenser Inaug.-Diss. p. 17. 1901; Ann. d. Phys. 5. p. 147. 1901.

dem durch Kalibrieren in der Nachbarschaft gefundenen gesetzt und die Länge der Kapillaren durch Messung der ziemlich scharf bestimmbaren Stellen ermittelt, an denen der Durchmesser schätzungsweise den $1^1/_2$ fachen Wert erreicht. Dieses Verfahren kann zu einem nennenswerten Fehler um so weniger Veranlassung geben, als es sich für den vorliegenden Zweck nicht um die absoluten Werte, sondern nur um das Verhältnis der Widerstände der beiden Kapillaren handelt. Zur Beurteilung dieser Frage können die folgenden Zahlen dienen, bei denen die Kapillaren so auf den Maßstab bezogen sind, daß den mittleren Marken der Teilstrich 50 cm entspricht.

Verhältnis des Durchmessers zum normalen Durchmesser	Kapillare 1		Kapillare 2	
	Anfang	Ende	Anfang	Ende
1,1	9,756	87,114	9,711	88,106
1,5	9,725	87,147	9,650	88,150
2	9,713	87,173	9,617	88,198
Länge der K.:	77,422 cm		78,500 cm	

Würde man die Kapillaren zwischen den Stellen messen, an denen der Durchmesser auf das Doppelte angewachsen ist, so ergäbe sich nach vorstehender Tabelle das Verhältnis der Länge von Kapillare 1 zu der von Kapillare 2 um $^1/_{20}$ Proz. größer, bei Benutzung der Stellen des 1,1 fachen Durchmessers um ebensoviel kleiner.

Durch Kapillare 1 wurden sodann 13 Quecksilberfäden von ungefähr 45 cm Länge getrieben, ihre Länge unter Berücksichtigung von Temperatur und Menisken, ihre Lage in Bezug auf die Marke gemessen, und das Quecksilber samt dem Kalibrierungsfaden in dem angeschmolzenen Rohransatz zu einem großen Tropfen gesammelt. Die Masse desselben wurde durch Wägung auf einer feinen Wage unter Berücksichtigung des Luftauftriebes und mit den nötigen Vorsichtsmaßregeln bestimmt. Sie ergab sich zu $1{,}7767_5$ g.

Hieraus, aus der Länge und aus der Kalibrierung berechnet sich der Reibungswiderstand der Kapillare 1:

$$\frac{\lambda_1}{R_1^4} = \pi^2 s^2 . 7\,989\,300,$$

worin s das spezifische Gewicht des Quecksilbers bei 20° bedeutet. Daraus folgt dann ferner der mittlere Radius: $R_1 = 0{,}008553$ cm.

In analoger Weise wurde Kapillare 2 mit 12 Quecksilberfäden ausgewogen, deren Masse zu 1,6500 g bestimmt wurde. Der Reibungswiderstand ergab sich:

$$\frac{\lambda_2}{R_2^4} = \pi^2 s^2 . 8824500$$

und der Radius: $R_2 = 0{,}008372$ cm.

Das Verhältnis der beiden Widerstände wird nun:

$$\frac{R_1^4 \lambda_2}{R_2^4 \lambda_1} = 1{,}1045.$$

Die später zu besprechende experimentelle Bestimmung lieferte im Mittel den um 0,5 Proz. kleineren Wert:

$$\frac{R_1^4 \lambda_2}{R_2^4 \lambda_1} = 1{,}0986.$$

Die Auswägungen der Kapillaren waren zwar mit möglichster Sorgfalt, jedoch nur einmal vorgenommen worden. Es war die Möglichkeit eines Fehlers, z. B. durch das Verlorengehen eines Quecksilbertröpfchens, nicht absolut abgeschlossen. Nach Vollendung der Versuche schnitt ich deshalb die Kapillaren wieder aus dem Reibungsapparat heraus, um nochmals das Verhältnis ihrer Widerstände zu bestimmen.

Bei der Füllung mit Quecksilber wurden sie etwas verunreinigt, sodaß sie frisch gereinigt und getrocknet werden mußten. Dies geschah, indem nacheinander Benzol, absoluter Alkohol, destilliertes Wasser, Salpetersäure unter Erwärmen, nochmals destilliertes Wasser, und endlich 20 Stunden lang trockene staubfreie Luft durchgesaugt wurden. Beide Kapillaren erwiesen sich dann als rein.

Die Ausmessung mit Quecksilber geschah diesmal in folgender Weise. Zuerst wurde Kapillare 1 mit einem möglichst langen Quecksilberfaden gefüllt, dessen Länge mittels eines Komparators [1]) nach einem Normalmaßstab aus Messing gemessen wurde; gleichzeitig wurde die Lage in Bezug auf die mittlere Marke und die Temperatur festgestellt. Dann

1) Geliefert von der Société Genevoise pour la construction d'instruments de physique et de mécanique.

wurde dieselbe Quecksilbermasse in Kapillare 2 umgefüllt und die nämlichen Messungen ausgeführt. Endlich wurde das Quecksilber wieder in Kapillare 1 gefüllt und die Messung nochmals wiederholt. Das Umfüllen geschah dabei in der Weise, daß das Quecksilber auf dem Wege von 2 nach 1 keinen Punkt berührte, den es auf dem Wege von 1 nach 2 passiert hatte, sodaß es ausgeschlossen ist, daß ein etwa beim ersten Umfüllen irgendwo hängen gebliebenes Quecksilbertröpfchen bei der zweiten Umfüllung wieder aufgenommen worden wäre. Außerdem wurden die in Betracht kommenden Stellen jedesmal mit der Lupe sorgfältig auf solche Quecksilbertröpfchen hin untersucht, aber nichts gefunden.

Die Länge des Quecksilberfadens betrug:

In Kapillare 1:	74,657 cm	bei 10,4°
	74,671	„ 11,3°
In Kapillare 2:	77,904	„ 10,9°

Unter Berücksichtigung der Temperatur und der durch die frühere Kalibrierung gefundenen Querschnittsverhältnisse berechnet sich hieraus, wenn c eine Konstante bedeutet:

$$\frac{\lambda_1}{R_1^4} = c.43197, \qquad \frac{\lambda_2}{R_2^4} = c.47657, \qquad \frac{\lambda_1}{R_1^4} = c.43181,$$

$$\text{Mittel: } \frac{\lambda_1}{R_1^4} = c.43189 \quad \text{und hieraus}$$

$$\frac{R_1^4 \lambda_2}{R_2^4 \lambda_1} = 1{,}1034$$

in genügender Übereinstimmung mit dem zuerst gefundenen Werte. Einige ganz kleine Stäubchen hatten sich in Kapillare 1 auf einer Strecke von etwa 1,5 mm Länge festgesetzt; diese konnten das Resultat der zweiten Ausmessung höchstens verkleinern.

Da die Abweichung des berechneten und des experimentell gefundenen Wertes auch nicht durch eine Ungenauigkeit des letzteren erklärt werden kann, so vermag ich den Grund der mangelnden Übereinstimmung nicht anzugeben. Erwähnen möchte ich diesbezüglich zwei Möglichkeiten. Der Querschnitt der Kapillaren wurde nicht eigens auf seine kreisförmige Gestalt untersucht, es könnte daher eine Abweichung von dieser Form die Ursache der beobachteten Differenz sein. Der andere Punkt betrifft die Voraussetzung einer der Rohrachse parallelen

Strömung bei der Ableitung der O. E. Meyerschen Gleichung. An den Enden der Kapillare ist diese Voraussetzung bekanntlich nicht erfüllt; es können sich vielmehr Wirbel bilden, die von der zufälligen Gestalt der erweiterten Enden abhängen, und sich deshalb unter Umständen bei den beiden Kapillaren in sehr verschiedenem Maße geltend machen. Diese Annahme würde eine Ungenauigkeit des Poisseuilleschen Gesetzes bedingen, insoweit dieses die Abhängigkeit des transpirierten Volumens von den Dimensionen der Röhre angibt; tatsächlich ist die letztere Beziehung bisher nicht mit der in Frage stehenden Genauigkeit geprüft.

Gasbehälter.

(Fig. 3.)

Vor dem Eintritt in den Reibungsapparat wurde das Gas in einem Quecksilbergasometer gesammelt. Dieser bestand aus einer in Quecksilber tauchenden, an einem Wagebalken aufgehängten Glocke mit angenähert zylindrischen Wandungen (ein umgestülptes, dünnwandiges Becherglas, dessen nach außen gebogener Rand abgeschnitten war). Der andere Arm des Wagebalkens wurde nur so viel belastet, daß die Stellung der Glocke genügend stabil war.

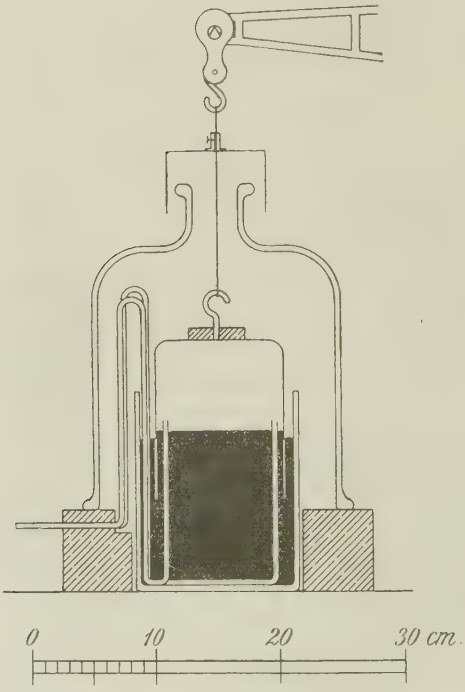


Fig. 3.

Das Gas tritt durch ein U-förmig gebogenes Rohr nahe der Wandung der Glocke ein, und durch ein gleiches auf der gegenüberliegenden Seite aus. Vor Staub schützt den Gaso-

meter ein darübergedeckter Glassturz, dessen offener Hals seinerseits durch einen an der Aufhängeschnur angebrachten Hut von Karton geschützt wird.

Der Inhalt des Gasometers beträgt etwa 750 cm^3 bei der höchsten Stellung der Glocke und ungefähr $^1/_{10}$ dieses Betrages bei der tiefsten.

Durch Aufhängung der Glocke an dem Wagebalken wird ein sehr gleichmäßiger Druck bewirkt. Die Druckdifferenz gegenüber der Atmosphäre nahm in dem Maße, als das Gas verbraucht wurde, in vollkommen regelmäßiger Weise von 0,2—0,5 cm zu.

Messung der Drucke.

Die Manometerrohre *b' b'' b'''* (Fig. 2) von 1,1 cm Durchmesser tauchen in einen Quecksilberbehälter, dessen Vorder- und Rückwand aus Spiegelglas bestehen. Die freie Oberfläche des Quecksilbers beträgt 50 cm^2. Durch mehr oder weniger tiefes Eintauchen zweier Holzklötze kann die Oberfläche des Quecksilbers bis zur Berührung der Spitze des Maßstabes gehoben werden.

Zum Schutze gegen Temperatureinflüsse sind zu beiden Seiten der Manometerrohre doppelwandige, mit Stanniol beklebte Papierschirme angebracht.

Der Maßstab ist vom Institutsmechaniker, Hrn. Magnussen, bei einer Temperatur von 15,5° C. auf der Teilmaschine nach einem Normalmaßstab aus Messing in Millimeter geteilt; unten ist er zu einer scharfen Kante zugeschliffen, deren tiefster Punkt in der vorderen Fläche liegt; diese Spitze repräsentiert den Nullpunkt der Teilung. Die zu den Messungen benutzten Teilstrecken des Maßstabes wurden von Zentimeter zu Zentimeter durch Vergleichen mit einem Normalmaßstab im Komparator geprüft.

Die Ablesung der Quecksilberhöhen geschah mittels eines Kathetometerfernrohres mit horizontal gestelltem Fadenkreuz, dessen richtige Stellung häufig kontrolliert wurde. Zehntelmillimeter wurden geschätzt. Es wurde immer auf Kuppe und Rand eingestellt und aus der so bestimmten Kuppenhöhe die Korrektion für die Kapillardepression bestimmt.

Um eine gute Einstellung der Kuppen zu ermöglichen, waren, dem Vorgange W. C. Röntgens [1]) folgend, die Mano-

1) W. C. Röntgen, Pogg. Ann. 148. p. 586. 1873.

meterrohre auf der Rückseite mit schief schraffiertem Papier beklebt worden. Die scharfen Spitzen, in denen die schwarzen Linien des Hintergrundes mit ihren Spiegelbildern zusammentreffen, bilden dann eine sehr sichere und bequeme Kennzeichnung der Kuppe. Die Beleuchtung geschah der Raumverhältnisse wegen von vorne durch aus Tafel I ersichtliche Spiegel, gewöhnlich mit Tageslicht, bei einigen Versuchen mit einer elektrischen Glühlampe; letztere war dann so aufgestellt, daß sie weder die Manometerröhren noch die Innenfläche der Papierschirme direkt bestrahlen konnte; auch wurde ihr Licht stets nur für die Dauer einer Ablesung auf die betreffende Kuppe reflektiert.

Die Temperatur des Quecksilbers wurde bei den Versuchen bei Zimmertemperatur durch ein in das Gefäß tauchendes Thermometer bestimmt, bei den späteren Versuchen durch ein Thermometer, das mit Stanniol an die beiden Manometerrohre *b′ b″* angeschlossen war.

Die Angaben des benutzten Barometers wurden durch Vergleichung mit einem Fuessschen Normalbarometer korrigiert, dessen Vakuum geprüft wurde.

Temperaturbäder.

Als Gefäße für die Temperaturbäder der Kapillaren dienten zwei zylindrische, doppelwandige, versilberte und evakuierte Glasgefäße von 100 cm Höhe und 5 cm Weite. Als im späteren Verlauf der Versuche das eine der beiden Gefäße mehrere Sprünge erhielt und Luft in das Vakuum drang, wurde das Gefäß nicht durch ein neues ersetzt, sondern für das Bad von Zimmertemperatur weiter benutzt; die Temperaturkonstanz war auch dann noch eine vollkommen genügende.

Die Gefäße sind an einem Holzgestell montiert und können von unten über die Kapillaren geschoben werden. Ihre obere Öffnung wurde mit Wolle eingehüllt.

Wasserbad von Zimmertemperatur.

Um eine gleichmäßige Temperatur des Wassers in den langen und verhältnismäßig engen Gefäßen herzustellen und zu erhalten, habe ich eine besondere automatische Zirkulationsvorrichtung konstruiert (Fig. 4).

Im oberen Teil des Dewarschen Gefäßes befindet sich ein mit Rücksicht auf den beschränkten Raum aus zwei Hälften von Messingblech hergestellter Behälter *a*, von dem ein Glasrohr *b* bis in die Nähe des Gefäßbodens führt. Andererseits ist der Behälter durch ein nach oben führendes Glasrohr mit einer Vorrichtung in Verbindung, die abwechselnd Luft in den Behälter drückt, und dann wieder absaugt.

Ist der Behälter mit Wasser gefüllt, so öffnet sich bei innerem Überdruck ein am Ende des Rohres *b* angebrachtes Ventil *c*, das in bekannter Weise durch Einschneiden eines halbdurchbohrten Gummistöpsels hergestellt ist; das Wasser strömt so lange durch dieses Ventil aus, bis der ganze Behälter mit Luft gefüllt ist.

Dann beginnt das Absaugen der Luft. Unter dem Einfluß des äußeren Überdruckes schließt sich das Ventil *c* und ein im Deckel des Behälters angebrachtes Ventil *d* ähnlicher Konstruktion wird geöffnet. Durch dieses strömt das Wasser so lange ein, bis der Behälter ganz gefüllt ist.

Hierauf setzt das Spiel von neuem ein.

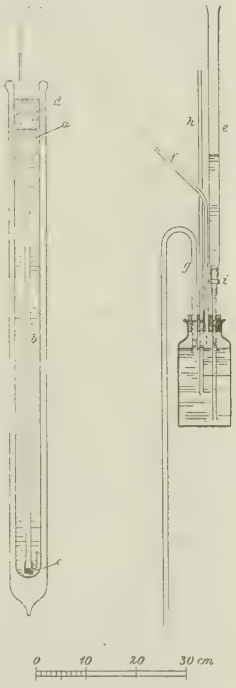


Fig. 4.

Auf diese Weise wird eine fortgesetzte Zirkulation des Wassers in dem Glasrohr *b* von oben nach unten, und im Gefäß wieder von unten nach oben bewirkt, die bald einen Ausgleich vorhandener Temperaturdifferenzen herbeiführt und die dauernde Gleichheit der Temperatur im ganzen Gefäße gewährleistet.

Die Vorrichtung, die abwechselnd Luft in den Behälter drückt und wieder absaugt, ist auf der rechten Hälfte der Fig. 4 abgebildet. Sie besteht aus einer breiten, größtenteils mit Wasser gefüllten und oben durch einen Kork geschlossenen Glasflasche.

Aus der Wasserleitung fließt ununterbrochen Wasser nach *e*, sammelt sich hier und fließt unter dem Druck des eigenen

Gewichtes in das Innere der Flasche. Dadurch wird die dort befindliche Luft zu dem Rohre *f* hinausgedrängt, das mittels einer Rohrleitung zu dem oben beschriebenen Behälter *a* führt. In dem Maße, in dem die Luft das Wasser in *a* verdrängt, steigt die Niveaudifferenz des Wassers innerhalb und außerhalb des Behälters *a*, dementsprechend steigt der Druck der eingeschlossenen Luft und infolge davon das Wasser in *g* und *h*.

Ist der Behälter *a* ganz mit Luft gefüllt, so fängt diese an das Wasser auch aus dem Rohre *b* zu verdrängen, wodurch der Druck rasch steigt; infolgedessen wird in dem Heberrohr *g* das Wasser bis zum höchsten Punkt gehoben und füllt nun auch den anderen Schenkel des Hebers. Ist der Wasserzufluß so reguliert, daß durch den Heber mehr Wasser abfließt, als in der gleichen Zeit durch *e* zufließt, so sinkt jetzt wieder das Niveau in der Flasche, und die Luft wird aus *a* abgesaugt.

Das dauert so lange, bis der Wasserspiegel in der Flasche etwas tiefer gesunken ist, als der Anfang des Hebers *g*, und die unter letzterem durch Kohäsion gehaltene Wassersäule abreißt. Jetzt füllt sich der ganze Heber rasch mit Luft, und das weiter zufließende Wasser beginnt wieder die Flasche zu füllen.

Wenn der Druck im Innern der Flasche unter einen bebestimmten Wert sinkt, so tritt durch *h* Luft ein; dieselbe dient dazu, die beim Abreißen des Wassers im Heber durch diesen entweichende Luft zu ersetzen.

Bei passender Regulierung des Zuflusses in *e* und des Quetschhahnes *i* trat im Laufe einer Minute 3—4 mal Saug- und Druckwirkung ein. Der Inhalt des Behälters *a* beträgt 80 cm^3, die zu bewegende Wassermenge ungefähr 1800 cm^3; das ganze Wasser wurde also im Laufe von je 6—7 Min. einmal durch die Zirkulationsvorrichtung getrieben.

Bei den Versuchen zur experimentellen Bestimmung des Widerstandsverhältnisses der beiden Kapillaren sollen diese die gleiche Temperatur haben. Zu diesem Zwecke wurden beide Gefäße mit Wasser gefüllt und die folgende Anordnung getroffen (Fig. 5).

Der beschriebene Behälter der Zirkulationsvorrichtung mit dem unten angesetzten Rohr und den Ventilen befand sich im linken Gefäße. Auf das obere Ventil wurde ein doppelt gebogenes Glasrohr aufgesetzt, das zu dem oberen Teil des anderen Gefäßes führte. Das Wasser wurde demnach jetzt aus dem oberen Teil des rechten Gefäßes nach dem Boden des linken befördert. Durch einen gewöhnlichen Heber floß es von dem oberen Teil des linken Gefäßes zurück nach dem Boden des rechten.

Die beiden durch die Luft führenden Heberrohre wurden gut mit Wolle umhüllt. Die Temperaturen der beiden Bäder ergaben sich stets als gleich innerhalb der Ablesefehler (einige hundertstel Grade).

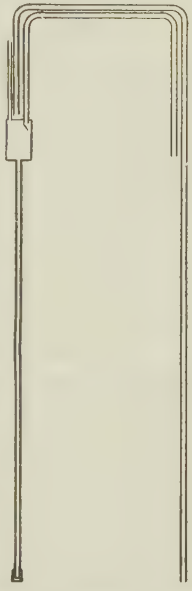


Fig. 5.

Bäder für tiefe Temperaturen.

Die Temperatur von — 79° wurde durch ein Gemisch von Kohlensäureschnee und absolutem Alkohol hergestellt.

Dabei wurde so verfahren, daß das Kältegemisch zuerst zu einem dicken Brei verrührt und dann in das bereits am richtigen Platze befindliche Gefäß eingefüllt wurde. Ein eigentliches Rühren dieses Bades erwies sich als unmöglich; durch Auf- und Abstoßen eines spanischen Rohres wurde versucht die Mischung etwas zu bewegen.

Temperaturen von — 188,7 bis — 192° wurden mittels flüssiger Luft erhalten.

Hier kam ein Ringrührer zur Anwendung, dessen Einrichtung aus Tafel II zu ersehen ist; die Ringe waren aus Kupferdraht hergestellt, mit Leder umwickelt, und ihre Flächen, soweit es die Glasröhren gestatteten, mit Lederstreifen bespannt. Bei den Versuchen wurde dieser Rührer alle 3 Min. 5—10 mal 15 cm weit auf- und abbewegt.

Wenn nicht gerührt wurde, zeigte die flüssige Luft in den verwendeten hohen Gefäßen ein eigentümliches, unwill-

kürlich an einen Geiser erinnerndes Verhalten. Die siedende Luft, deren Zustand sich vorher in nichts von dem unter gewöhnlichen Verhältnissen unterschied, brauste unvermittelt so stark auf, daß sie in beträchtlichen Mengen über den Rand des Gefäßes floß; ein Umstand, dem im Laufe der Untersuchungen zwei Gefäße zum Opfer fielen. Den Umfang und die Heftigkeit solcher Ausbrüche kann man danach beurteilen, daß das Niveau der flüssigen Luft, das vorher 5—8 cm unter dem Rande des Gefäßes stand, nach dem Überströmen bis zu 37 cm unter dem Gefäßrand gemessen wurde.

Meistens trat der Beginn des Phänomens ohne jeden sichtbaren Anlaß ein, einmal, als ich nach längerem ruhigen Stehen des Rührers diesen in Bewegung setzte, zweimal bei der bloßen Annäherung an das Gefäß, als ich auf die vor dem Apparat stehende Treppe stieg. Im Laufe der Versuche, während deren alle 3 Min. gerührt wurde, ereignete sich nie ein Ausbruch.

Bemerken möchte ich außerdem, daß das Phänomen nie eintrat, wenn das Gefäß vollkommen mit frisch bereiteter flüssiger Luft gefüllt war. Zu entscheiden, ob dies Zufall ist, reichen meine Beobachtungen nicht aus. Da die flüssige Luft während einer Versuchsperiode von mehreren Tagen immer durch Nachgießen ergänzt wurde, so könnte die allmähliche Anreicherung mit Sauerstoff in Betracht kommen, eventuell auch die verschiedene Zusammensetzung der nachgegossenen und der bereits vorhandenen Flüssigkeit. Die nachgegossene Luft war im allgemeinen die stickstoffreichere, also leichtere, sie wird sich deshalb ohne den Gebrauch einer Rührvorrichtung nur sehr langsam mit den unteren Schichten gemischt haben.

Sehr wahrscheinlich wird die Erscheinung als die Äußerung eines bemerkenswerten Siedeverzuges aufzufassen sein.

Unter normalen Verhältnissen sank das Niveau der flüssigen Luft infolge Verdampfung ungefähr 2,5 cm im Laufe einer Stunde.

Messung der Temperaturen.

Die Temperatur der Wasserbäder wurde mit einem in Zehntelgrade geteilten Quecksilberthermometer gemessen; als

beide Kapillaren auf Zimmertemperatur waren, kam im zweiten Gefäß ein in Fünftelgrade geteiltes Thermometer zur Verwendung. Diese beiden, sowie auch die zur Messung der Manometertemperatur benützten Thermometer wurden mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüften, in Zehntelgrade geteilten Thermometer verglichen.

Die Messung der tiefen Temperaturen wurde durchwegs mittels eines Platinwiderstandthermometers ausgeführt, das in Zukunft mit I bezeichnet wird; bei den Reibungsversuchen befand es sich bei der Mitte der betreffenden Kapillare (vgl. Tafel II). Da die Sicherheit der Eichung bedeutend hinter der Genauigkeit der Widerstandsbestimmung zurückblieb, habe ich einen zweiten Platinwiderstand (II) hergestellt und beide von Zeit zu Zeit miteinander in flüssiger Luft verglichen. Dadurch ist die Möglichkeit einer nachträglichen Verbesserung der Temperaturangaben auch dann gewährleistet, wenn dem Thermometer I irgend ein Unfall zustoßen sollte.

Beide Widerstände sind aus chemisch reinem Platin (von Heraeus in Hanau) hergestellt; doch sind sie nicht Stücke eines und desselben Drahtes.

Widerstand I besteht aus ungefähr 1,5 m 0,05 mm dicken, doppelt mit Seide umsponnenen und ursprünglich mit Schellack überzogenen Drahtes, der auf ein Glimmerkreuz aufgewickelt ist; die Zuleitungen bestehen aus 4,00 m langen, 0,5 mm dicken, seideumsponnenen und lackierten Kupferdrähten, die mit Silberlot an das Platin gelötet sind und an den anderen Enden kleine, numerierte Kupferscheiben tragen; zu dem einen Ende des Platindrahtes führen zwei solcher Zuleitungen. Zum Schutze sind ober- und unterhalb des Glimmerkreuzes Korkstücke von passender Form befestigt, welche seitlich über das Glimmerkreuz hervorragen; um diese Korke ist ein dünnes Glimmerblatt gehüllt, jedoch so, daß die Flüssigkeit in das Innere dringen und den Platindraht direkt umspülen kann. Gelegentlich der Eichung in Kohlensäureschnee und Alkohol löste sich der Schellacküberzug; er wurde danach durch einen Überzug von Zaponlack ersetzt; der Widerstand bei 0^0 ist dadurch nicht geändert worden.

Widerstand II besteht aus etwa 2 m 0,1 mm dicken Drahtes, der bifilar auf ein Glasrohr von 0,6 cm äußerem

Durchmesser gewickelt ist. Um eine Berührung der einzelnen Windungen zu verhüten, wurde vorher in das Glas ein entsprechendes Gewinde eingeätzt; dadurch war es möglich die Windungen so nahe aneinander zu legen, daß die ganze Platinspule eine Höhe von nur 2,8 cm erhielt. An jedes Ende des Platindrahtes sind mit Silberlot zwei Zuleitungen von 0,5 mm dickem Kupferdraht angelötet, die sich zunächst ebenfalls einigemal um das Glasrohr herumwinden, dann im Innern der 25 cm langen Röhre noch oben führen, und dort an numerierte Klemmschrauben angelötet sind. Platin- und Kupferdrähte sind blank und auf der Außenseite des Glasrohres mit Schellack überzogen; da die nach oben führenden Zuleitungen mit Rücksicht auf die Zusammenziehung bei der Abkühlung etwas locker sein müssen, so wird ihre gegenseitige Berührung durch einen Hartgummistab von kreuzförmigem Querschnitt verhindert. Der Platindraht war vor dem Wickeln galvanisch ausgeglüht worden, nach dem Wickeln wurde er 3 Stunden lang durch einen elektrischen Strom bis zu eben sichtbarer Glut erhitzt.

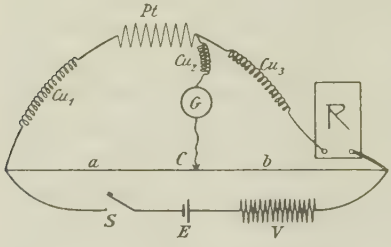


Fig. 6.

Die Messung der Widerstände geschah nach der Wheatstoneschen Brückenmethode. Die Schaltung ist aus nebenstehendem Schema (Fig. 6) zu ersehen. *G* bedeutet ein Deprez-d'Arsonval-Galvanometer mit Spiegelablesung, *R* einen Stöpselrheostaten, *Pt* den Platinwiderstand mit den drei Kupferzuleitungen Cu_1, Cu_2 Cu_3, *a b* den Brückendraht, *S* einen Stromschlüssel, *E* ein Trockenelement und *V* einen Vorschaltwiderstand.

Die Zuleitungsdrähte des Thermometers I wurden direkt an das Brückenende bez. den Rheostaten angelegt; bei Thermometer II geschah dies durch Vermittelung zweier je 4 m langer Stücke eines 1,8 mm dicken Kupferdrahtes; in beiden Fällen waren somit die Widerstände der Zuleitungen Cu_1 und Cu_3 einander gleich.

Die Brücke besteht aus einem 10 m langen, 0,75 mm dicken Manganindraht, dessen mittlerer Meter über einer in

Millimeter geteilten Skala ausgespannt ist; die übrig bleibenden $4^1/_2$ m zu beiden Seiten sind auf der unteren Fläche der hohl liegenden Skala nebeneinander isoliert ausgespannt. Die Mitte des Brückenwiderstandes wurde experimentell bei Teilstrich 49,60 cm festgestellt, also 0,4 cm von der Mitte der Skala entfernt.

Der Rheostat enthält Widerstände von 0,1—100 Ω und wurde mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Präzisionsrheostaten verglichen.

Der Vorschaltwiderstand betrug zur endgültigen Einstellung 200 Ω; der Ausschlag des Galvanometers war dann etwa viermal so groß als die zu seiner Kompensation notwendige Verschiebung des Kontaktes C.

Bei der Messung wurden die Stöpsel in R so gezogen, daß C möglichst nahe der Mitte der Brücke zu liegen kam; eingestellt wurde auf das Ausbleiben eines Ausschlages bei Niederdrücken des Stromschlüssels; hierdurch wird der Einfluß aller thermoelektrischen Kräfte in den einzelnen Stromzweigen eliminiert.[1])

Man sieht ferner, daß nach dem Schaltungsschema sowohl zum Platinwiderstand als auch zum Rheostaten der Widerstand je einer Kupferzuleitung hinzukommt; da beide Zuleitungen genau gleich sind und nebeneinander laufen, so bleibt ihr Widerstand auch dann noch gleich, wenn sie teilweise auf eine tiefere Temperatur abgekühlt werden. Die Formel für den Widerstand wird deshalb:

$$Pt = \frac{a}{b} \cdot R + \left(\frac{a}{b} - 1\right) . Cu .$$

Solange $(a/b - 1)$ klein ist, kann das zweite Glied der rechten Seite vernachlässigt werden. Man überzeugt sich leicht durch Rechnung, daß in den vorliegenden Messungen dies immer gestattet war, und daß der dadurch hervorgerufene Fehler in der Temperaturbestimmung nie $^1/_{100}{}^0$ überschreiten konnte. Die getroffene Anordnung ist daher sehr geeignet sowohl den Einfluß von Thermoströmen als auch den der Zuleitungen zu eliminieren.

1) O. Fröhlich, Wied. Ann. **30.** p. 156—161. 1887.

Bei 0^0 beträgt der Widerstand des Thermometers I $W_{I,0^0} = 73{,}030\ \Omega$, der des Thermometers II $W_{II,0^0} = 24{,}251\ \Omega$; bei $-191{,}48^0$ sind die betreffenden Widerstände: $W_{I,-191{,}48^0} = 18{,}073\ \Omega$ und $W_{II,-191{,}48^0} = 5{,}108\ \Omega$. Der Widerstand II nimmt danach schneller mit der Temperatur ab als I.

Eichung des Platinthermometers.

Als bequemster Weg zur Eichung des Platinthermometers bot sich die Vergleichung mit einem im Besitz des Instituts befindlichen, von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüften Thermoelement Konstantan-Eisen mit zugehörigem Spannungsmesser von Keiser und Schmidt, Berlin, dar. Von dieser Methode wurde indessen Umgang genommen; denn abgesehen von der geringen Empfindlichkeit des Spannungsmessers (1 Teilstrich entspricht ungefähr 3^0) waren im Laufe von Vorversuchen mit Thermoelementen Zweifel an der Zuverlässigkeit dieses Instrumentes aufgekommen. Wie ich später festzustellen Gelegenheit hatte, sind die Angaben des Spannungsmessers, dessen Widerstand zum großen Teile aus Kupfer besteht, in erheblichem Grade von der Zimmertemperatur abhängig; durch Messung der durch eine konstante elektromotorische Kraft bewirkten Ausschläge bei Zimmertemperaturen, die um 9^0 verschieden waren, ergab sich, daß eine Zunahme der Zimmertemperatur um 1^0 dieselbe Änderung des Ausschlages hervorbringt wie eine Änderung der Temperatur der flüssigen Luft um $^1/_5{}^0$ bis $^1/_4{}^0$.

Der Widerstand I wurde daher in Anlehnung an L. Holborns „Untersuchungen über Platinwiderstände und Petroläther-thermometer“ [1]) in Kohlensäureschnee und in siedendem Sauerstoff gemessen, und aus den gewonnenen Zahlen sowie dem Werte für 0^0 der Widerstand durch eine quadratische Formel als Funktion der Temperatur dargestellt. Diese Art der Eichung hat den prinzipiellen Nachteil, daß die Temperaturen der flüssigen Luft durch eine Extrapolation von 5—10 Graden erhalten werden; in Ermangelung eines Wasserstoffthermometers stand mir aber eine einwandfreie Methode nicht zur Verfügung.

1) L. Holborn, Ann. d. Phys. 6. p. 242—258. 1901.

Der Kohlensäureschnee wurde mit frischem, absolutem Alkohol zu einem dicken Brei verrührt, in ein versilbertes Dewarsches Gefäß von 25 cm Höhe und 5 cm Weite eingefüllt. Die Mischung wurde mit einem Holzstab auch nach der Einführung des Thermometers etwas durcheinander bewegt, doch war dieses Rühren sehr unvollkommen. Der Widerstand nahm im Laufe einer Stunde allmählich von 50,911 Ω bis 50,931 Ω zu. In Rechnung gesetzt wurde der Mittelwert der ersten Viertelstunde: 50,915 Ω. Der Barometerstand während der Messung betrug 71,67 cm; beim Barometerstand 76,00 cm ist nach Holborn die Temperatur des Kohlensäure-Alkoholgemisches $-78{,}34^0$; nach H. du Bois und A. P. Wills[1]) ist bei Atmosphärendruck die Abhängigkeit der Temperatur vom Druck gegeben durch die Beziehung:

$$\frac{dP}{dT} = 5{,}5 \frac{\text{cm Quecksilber}}{\text{Grad}};$$

aus den beiden Daten ergibt sich für obigen Barometerstand $T = -79{,}13^0$.

Bei den Reibungsversuchen ergab sich der Widerstand des Thermometers in der Kohlensäure-Alkoholmischung etwas größer, und zwar entspricht die Widerstandsdifferenz unter Berücksichtigung des Barometerstandes einer Temperaturdifferenz von $+ 0{,}63^0$. Diese Temperaturerhöhung ist größtenteils als eine Folge des hydrostatischen Druckes des Alkohols aufzufassen. Im zweiten Falle befand sich das Thermometer 42 cm tiefer unter der Oberfläche des Alkohols als bei der Eichung; der hydrostatische Druck war dementsprechend um 2,7 cm Quecksilber höher, und diese Änderung entspricht einer Temperaturerhöhung von $0{,}49^0$.

Der hydrostatische Druck des Alkohols ist wohl auch die Ursache, weshalb Holborn[2]) die Temperatur des trocknen Schnees um $0{,}10^0$ tiefer fand als die des Gemisches mit Alkohol; es folgt daraus, daß bei Verwendung des Kohlensäureschnees zur Fixpunktbestimmung, falls nicht trockner Schnee an-

1) H. du Bois u. A. P. Wills, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 1. p. 168—169. 1899.

2) l. c. p. 245.

gewandt werden kann, die Eintauchtiefe des Thermometers berücksichtigt werden muß.

Die Eichung in siedendem Sauerstoff wurde in der von Holborn angegebenen Weise ausgeführt; die Glimmerumhüllung des Thermometers war dabei entfernt. Es wurden jedesmal ungefähr 70 ccm flüssigen Sauerstoffs hergestellt. Nachdem das Bad von flüssiger Luft einige Minuten entfernt war, kam der Sauerstoff zwar in ein ruhiges Sieden, die Temperatur war aber nicht konstant, sondern stieg allmählich an, bis der größere Teil der Flüssigkeit verdampft war; dann fiel er rasch auf den Wert herab, den er zu Beginn des Siedens gehabt hatte, um kurz darauf stark anzusteigen. Dieser Gang trat bei den zwei ausgeführten Versuchen sehr regelmäßig ein, wie aus den folgenden Tabellen hervorgeht. Bei der ersten Messungsreihe wurde die Zeit seltener notiert; weil hier der einzuschaltende Widerstand des Rheostaten erst ermittelt werden mußte, so begannen die Widerstandsmessungen einige Minuten später als beim zweiten Versuch. Bei der Schnelligkeit und Veränderlichkeit der Einstellung ist auf die letzte Dezimale der Widerstandswerte kein Gewicht zu legen.

Versuch vom 23./X. 1901	
$7^h\ 20'$	Ende der Sauerstoffentwickelung
	$W_I = 20{,}561\ \Omega$
	20,576
	20,592
	20,592
	20,592
	20,605
	20,605
	20,611
	20,535
	20,543
$7^h\ 35'$	Rasches Anwachsen des Widerstandes
$7^h\ 41'$	Aufhören des Siedegeräusches
	Barometer: 72,16 cm

Versuch vom 25./X. 1901	
$8^h\ 30'$	Wegnahme des Bades von flüssiger Luft
	$W_I = 20{,}540\ \Omega$
	20,559
	20,559
$8^h\ 35'$	20,577
	20,585
$8^h\ 37'$	20,601
$8^h\ 38'$	20,605
$8^h\ 39'$	20,605
$8^h\ 40'$	20,605
$8^h\ 41'$	20,581
$8^h\ 42'$	20,536
$8^h\ 43'$	20,527
$8^h\ 44'$	Rasches Anwachsen des Widerstandes
$8^h\ 50'$	Aufhören des Siedegeräusches
	Barometer: 71,77 cm

Nach Wegnahme des Bades von flüssiger Luft schlägt sich bald auf dem Dampfmantel reichlich Reif nieder, der das weitere Beobachten der siedenden Flüssigkeit verhindert. Der Zeit nach zu schließen entspricht das rasche Fallen des Widerstandes ungefähr dem Stadium, in dem der Platindraht aus der Flüssigkeit in die Dämpfe eintritt.

Der eigentümliche Gang in der Änderung des Widerstandes ist durch die beiden Beobachtungsreihen als festgestellt zu betrachten; da sowohl flüssiger als gasförmiger Sauerstoff vollkommene Isolatoren sind, muß angenommen werden, daß das Verhalten des Widerstandes tatsächlich dem der Temperatur entspricht. Die Erklärung der Erscheinung ist ohne weitere Versuche kaum mit Sicherheit zu geben. Die Annahme, daß der Sauerstoff nicht rein gewesen sei, daß sich beispielsweise der Stickstoff der Luft in demselben gelöst habe, würde wohl das allmähliche Ansteigen der Temperatur, nicht aber das darauffolgende rasche Fallen derselben erklären. Soviel ich sehe, bleibt daher nur die Vermutung übrig, daß man es trotz des starken Siedens mit einer (vielleicht allmählich eintretenden) Überhitzung zu tun hat, ähnlich wie solche von C. Baly[1]) in Bezug auf Stickstoff beobachtet worden ist. Da an der Grenze von flüssiger und dampfförmiger Phase sehr wahrscheinlich nur die Siedetemperatur bestehen kann, so werden auch die aus einer überhitzten Flüssigkeit hervorgehenden Dämpfe sehr nahe die dem herrschenden Barometerstand entsprechende Siedetemperatur besitzen; damit wäre dann die Beobachtung erklärt, daß das Thermometer zur Zeit des Eintrittes in den Dampf niedrigere Werte angibt, die dem Werte bei Beginn des Siedens ungefähr gleichkommen.

Daß Sauerstoff eine beträchtliche Neigung zum Siedeverzug besitzt, geht aus einem andern Versuch hervor, bei dem das Sauerstoff-Zuleitungsrohr nicht geschlossen war. In diesem Falle fällt die Anregung zum Sieden durch die Dampfblasen weg, die in dem abgeschlossenen Zuleitungsrohr von der herabgedrückten, mit ihrem Dampf in Berührung stehenden Flüssigkeitsoberfläche ausgehen. Es trat dann kein regelmäßiges Sieden ein, sondern der gesamte Sauerstoff verdampfte

1) E. C. C. Baly, Phil. Mag. (5) **49**. p. 526. 1900.

mit sechs starken Stößen, die durch zwischenliegende Pausen vollkommener Ruhe getrennt waren.

Holborn erwähnt nichts von einem regelmäßigen Gang in der Temperatur, sondern sagt nur, daß „die Temperatur besonders dann sehr konstant wurde, wenn die Flüssigkeit so weit verdampft war, daß sich der Widerstand fast vollständig in den Dämpfen befand". Dies mag damit zusammenhängen, daß bei Holborn der Platindraht von den aufsteigenden Dampfblasen bestrichen wurde, während er bei meinem Thermometer vor deren Berührung durch den unteren Kork ziemlich geschützt war. Gegen die Annahme einer Überhitzung würde sprechen, daß Baly, der auch Sauerstoff untersucht hat, eine solche nur bei Stickstoff fand.

Trifft die versuchte Erklärung zu, so ist die Benützung flüssigen Sauerstoffs zur exakten Fixpunktbestimmung wohl ausgeschlossen; hierzu müssen dann dessen Dämpfe verwendet werden. Dann muß aber auch die von Holborn getroffene Anordnung in dem Sinne abgeändert werden, daß den Dämpfen und dem Thermometer von der Umgebung nur Wärme entzogen, nicht aber zugeführt werden kann. Denn nur die entzogene Wärme kann durch Kondensation des Dampfes ausgeglichen werden.

Die größte in den mitgeteilten Beobachtungsreihen auftretende Differenz der Widerstandswerte 20,605 — 20,527 = 0,078 Ω entspricht einer Temperaturdifferenz von 0,26°. Für die Entscheidung der Frage, welcher Wert dem Siedepunkt des Sauerstoffs entspricht, und zur Eichung verwendet werden soll, war die Überlegung maßgebend, daß in der getroffenen Anordnung nach Erreichung und Überschreitung der Siedetemperatur für den Widerstand keine Möglichkeit besteht, wieder eine tiefere Temperatur als die des Siedepunktes anzunehmen; es müssen daher die kleinsten, gegen Ende der Versuche gemessenen Widerstandswerte dem Siedepunkt des Sauerstoffs am besten entsprechen, vorausgesetzt, daß der Sauerstoff rein war. Diese Wahl empfiehlt sich auch aus dem Grunde, weil der Berechnung die von Holborn bestimmte Siedetemperatur zu Grunde gelegt wird, und diese sich auf das gleiche Stadium der Verdampfung bezieht.

Ich setzte daher $W_1 = 20{,}536\ \Omega$ bei einem mittleren Baro-

meterstande von 71,96 cm. Nach Holborn ist die Siedetemperatur bei 76,00 cm Druck $-182{,}7^0$; nach Baly steigt die Siedetemperatur bei Atmosphärendruck um 1^0 bei einer Druckerhöhung von 7,40 cm. Daraus ergibt sich für 71,96 cm Druck: $-183{,}25^0$.

Aus den Widerstandswerten bei 0^0, $-79{,}13^0$ und $-183{,}25^0$ berechnet sich dann die Formel:

$$W_{I,T} = 73{,}030 + 0{,}27418 \,.\, T - 0{,}000067\, T^2$$

oder auch:

$$W_{I,T} = W_{I,0^0}(1 + 0{,}003754 \,.\, T - 0{,}000000917\, T^2)$$

Nach der ersten dieser Formeln wurde eine Tabelle berechnet, aus der für jeden Wert von W_I die zugehörige Temperatur entnommen werden kann.

Was die Genauigkeit der so erzielten Eichung anlangt, so hängt diese zunächst von dem Wasserstoffthermometer Holborns ab, an das nun auch mein Widerstandsthermometer indirekt angeschlossen ist. Daß Wasserstoff an sich auch bei -190^0 den Anforderungen des idealen Gaszustandes noch genügend entspricht, kann wohl angenommen werden; dafür spricht einerseits die von Holborn festgestellte Tatsache, daß selbst das Stickstoffthermometer in diesem Bereich nur etwa $0{,}5^0$ zu tief zeigt, andererseits die von Olszewski[1]) bis -210^0 gefundene Übereinstimmung von Wasserstoff- und Heliumthermometer; nach Dewar[2]) liefert das Wasserstoffthermometer sogar noch bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs richtige Angaben. Die Genauigkeit des speziellen von Holborn benutzten Wasserstoffthermometers hängt wesentlich von der Reinheit des verwendeten Wasserstoffs ab; der Spannungskoeffizient des letzteren wurde zu 0,003665 bestimmt; Chappuis[3]) gibt für reinen Wasserstoff 0,0036624 an. Ein geringer Gehalt an Sauerstoff oder Stickstoff würde nichts geschadet haben, während Wasserdampf oder Kohlensäure Fehler bedingt hätten.

---

1) K. Olszewski, Nature **54**. p. 377—378. 1896.

2) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **68**. p. 44—54. 1901.

3) P. Chappuis, Rapp. prés. au Congrès Intern. de Phys. à Paris, I, p. 131—147. 1900.

Der Fixpunkt bei $-79{,}13^0$ wird wegen des oben erörterten Einflusses des hydrostatischen Druckes des Alkohols etwas gefälscht sein; doch überschreitet der hieraus entstehende Fehler bei den ähnlichen Verhältnissen der dargestellten Eichung und der Messungen Holborns jedenfalls den Betrag von $^1/_{10}{}^0$ nicht nennenswert.

Die Siedetemperatur des Sauerstoffs wurde von Holborn nicht direkt mit dem Gasthermometer, sondern mit einem Platinwiderstand bestimmt, der seinerseits in flüssiger Luft und in Kohlensäureschnee mit dem Wasserstoffthermometer verglichen worden war. Die Intrapolation zwischen -78^0 und 190^0 gibt hierbei Fehler derselben Größe, wie in meinem Fall die Extrapolation unterhalb -183^0. Würde sich alles Platin in Bezug auf Widerstandsänderung gleich verhalten, so würden sich beide Fehler gegenseitig aufheben; dies ist aber nicht der Fall, vielmehr bietet der Umweg über den Siedepunkt des Sauerstoffs eine neue Fehlerquelle.

Die mangelhafte Schärfe dieses Siedepunktes in den vorliegenden Messungen wurde schon betrachtet; hier seien noch die Zahlen Holborns etwas näher besprochen. Bei den vier Messungen vom 13. und 14. Februar 1900 weicht der erste Wert vom Mittel der drei anderen um $+0{,}39^0$ ab, während nach der Druckänderung $-0{,}03^0$ zu erwarten wären; im übrigen ist die Übereinstimmung der bei nahe gleichem Druck angestellten Versuche eine befriedigende. Dagegen ergibt die Kombination der um ein Jahr auseinander liegenden Beobachtungsgruppen eine Temperaturdifferenz von $0{,}57^0$ bei einer Druckdifferenz von 1,89 cm. Bei Ausschließung des schon erwähnten ersten Wertes würde die Temperaturdifferenz auf $0{,}47^0$ herabsinken; aber auch diese Differenz ist noch erheblich größer, als aus anderen Beobachtungen folgen würde. Baly hat die Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Druck aus seinen eigenen Messungen, sowie aus denen Olszewskis und Estreichers[1]) in Tabellen dargestellt; diese aus großen Intervallen abgeleiteten Zahlen ergeben für die obige Druckdifferenz eine Temperaturdifferenz von $0{,}26^0$ bez. $0{,}24^0$ bez. $0{,}23^0$.

Mißlich ist bei Holborn die Notwendigkeit der Anbringung

1) T. Estreicher, Phil. Mag. (5) **40.** p. 454—463. 1895.

einer Korrektion von 0,08°, denn sie sagt doch wohl aus, daß der mit Schutzrohr gebrauchte Widerstand nicht völlig die Temperatur des Bades annimmt.

Schließlich seien noch die aus den verschiedenen Beobachtungen sich ergebenden Werte für die Siedetemperatur des Sauerstoffs zusammengestellt (vgl. nachstehende Tabelle).

Beobachter	Siede-temperatur	Barometerstand (cm)	Auf 76 cm Druck reduzierte Temperatur
Holborn	− 182,46°	76,837	− 182,7°
	− 183,03	74,951	
Dewar	− 182,20	76,06	− 182,2
	− 182,67	76,44	− 182,7
	− 181,52	75,95	− 181,5
Baly	—	—	− 182,1
Olszewski	− 182,6	74,1	− 182,4
Estreicher	− 182,56	74,38	− 182,4

Bezüglich der voraussichtlichen Genauigkeit der Thermometereichung beim Siedepunkt des Sauerstoffs wird man auf Grund des dargelegten Beobachtungsmateriales und der angestellten Überlegungen zu dem Schluß kommen, daß eine Unsicherheit von mehreren Zehntelgraden zu erwarten ist. Mit der Entfernung der Temperatur von diesem Fixpunkt kann der Fehler ebensowohl wachsen als abnehmen.

Darstellung des Stickstoffs.

Im allgemeinen kam chemischer Stickstoff, bei einigen Versuchen atmosphärischer Stickstoff zur Verwendung.

Der chemische Stickstoff wurde dargestellt durch gelindes Erwärmen einer Lösung von 10 g Natriumnitrit, 10 g Ammoniumnitrat und 10 g Kaliumdichromat in 90 ccm Wasser. Er ging der Reihe nach durch Waschflaschen mit 5 proz. Kaliumpermanganatlösung, 30 proz. Eisensulfatlösung und 25 proz. Kalilauge, dann durch ein längeres Glasrohr mit Glasperlen und konzentrierter Schwefelsäure, schließlich durch glühendes Kupferdrahtnetz zum Gasometer. Während des Versuches

passierte der aus dem Gasometer kommende Stickstoff unmittelbar vor dem Eintritt in den Reibungsapparat ein in flüssiger Luft gekühltes Spiralrohr, in dem etwa noch vorhandene Spuren von Dämpfen oder leicht koerziblen Gasen ausgefroren wurden.

Direkt hinter dem Gasentwickelungsgefäß ist in den Weg des Stickstoffs ein mit Wasser gedichteter Hahn eingelegt, vor dem Gasometer ein solcher mit Quecksilberdichtung und ohne Fettung. Das Schwefelsäurerohr ist beiderseits mit eingeschliffenen Glasstöpseln geschlossen, die durch die Schwefelsäure selbst gedichtet werden. Das schwer schmelzbare Glasrohr mit dem glühenden Kupfer endet in Schliffen, die durch Phosphorpentoxyd gedichtet sind. Alle übrigen Verbindungen sind durch Verblasen der Glasröhren hergestellt.

Die verwendeten Chemikalien waren in reinster Qualität (von Kahlbaum, Berlin) bezogen. Das Wasser wurde durch Destillation käuflichen destillierten Wassers unter Zusatz von Kaliumpermanganat und Ätzkali hergestellt; die ersten Fraktionen und der Rest wurden nicht verwendet.

Die Erneuerung der Lösung in dem Stickstoffentwickelungsgefäß geschah in der Weise, daß die alte Lösung durch ein Sicherheitsrohr hinausgetrieben, und auf demselben Wege neue Lösung nachgefüllt wurde, sodaß ein Eindringen von Luft bei dieser Gelegenheit vermieden wurde.

Zur Herstellung atmosphärischen Stickstoffs wurde das Entwickelungsgefäß und die beiden ersten Waschflaschen entfernt, und statt deren mittels kurzer Gummischläuche zwei Waschflaschen mit alkalischer Pyrogallussäurelösung vor die Flasche mit Kalilauge vorgelegt.

Bei der ersten Darstellung von Stickstoff, sowie jedesmal, wenn aus irgend welchem Grunde Luft in den Stickstoffbereitungsapparat oder den Gasometer getreten war, wurde wiederholt eine größere Menge Stickstoff entwickelt und durch den in seiner tiefsten Stellung befindlichen Gasometer geleitet.

Vorbereitung und Prüfung der Apparate.

Der eigentliche Reibungsapparat zwischen den beiden Wattestaubfängen wurde nach dem Zusammenblasen durch

Durchsaugen von Salpetersäure und danach von destilliertem Wasser, das durch Ton filtriert wurde, gereinigt; getrocknet wurde durch mehrmaliges Evakuieren mit der Quecksilberluftpumpe unter Vorlegen von Phosphorpentoxyd und Wiederfüllen mit trockener Luft. Alle übrigen Teile wurden vor dem Zusammenblasen mit Salpetersäure und destilliertem Wasser gereinigt; das Zusammenblasen geschah dann unter Benutzung eines Chlorcalciumrohres.

Das zur Füllung des Gasometers und der Manometerröhren benützte Quecksilber war destilliert worden.

Vor Beginn der Versuche mit Stickstoff sowie mehrmals im Laufe derselben wurde der Reibungsapparat mit der Quecksilberluftpumpe wiederholt so weit ausgepumpt, daß auch zwischen den Kapillaren der Druck nur noch wenige Millimeter betrug, und mit trockenem Stickstoff gefüllt.

Zur Prüfung auf Dichtigkeit wurde der Reibungsapparat bis auf einen Druck von 1,5 cm Quecksilber ausgepumpt acht Tage stehen gelassen; es wurde keine Druckänderung nach dieser Zeit bemerkt.

Ausführung der Versuche.

Zu den Versuchen bei Zimmertemperatur zur Bestimmung des Widerstandsverhältnisses der Kapillaren wurde atmosphärische Luft verwendet. Für diesen Zweck wurden statt des Stickstoffapparates vor das Gaszuleitungsrohr des Gasometers durch kurze Gummischläuche Trockenröhren mit Phosphorpentoxyd, Chlorcalcium, und eine Waschflasche mit verdünnter Kalilauge vorgelegt. Während der Versuche wurde meist nicht die im Gasometer angesammelte Luft aufgebraucht, sondern es blieb die Kommunikation mit den Trockenröhren frei, sodaß das nach dem Reibungsapparat abfließende Gas sogleich wieder durch nachströmendes ersetzt wurde. Der Druck im Gasometer war unter diesen Verhältnissen ein vollkommen konstanter.

Bei den Versuchen mit Stickstoff wurde zunächst Gas bereitet, das man durch die niedergedrückte Gasometerglocke strömen ließ. Nach einiger Zeit wurde das hinter dem Gaso-

meter liegende Spiralrohr in flüssiger Luft gekühlt, bald darauf durch Drehen der Dreiweghähne der Gasabfluß aus dem Gasometer eingestellt, und der Reibungsapparat ausgepumpt. Nach vollständiger Füllung des Gasometers wurde dieser von dem Gasbereitungsapparat durch den zwischenliegenden Hahn abgeschlossen.

Der eigentliche Reibungsversuch wurde dadurch eingeleitet, daß der Gasometer mit der einen Seite des Reibungsapparates, der leergepumpte 60 Literballon mit der anderen Seite desselben verbunden wurde. Die Erreichung des stationären Zustandes wurde durch zeitweiliges Abschließen des Gaszu- oder abflusses beschleunigt.

Die Messungen wurden so ausgeführt, daß nach dem angenäherten Konstantwerden des mittleren Manometers das Quecksilberniveau auf die Maßstabspitze eingestellt und dann in Intervallen von je 2 Min. bei den Versuchen in Zimmertemperatur, von je 3 Min. bei den übrigen Versuchen Manometerablesungen gemacht wurden. Die Reihenfolge der Ablesungen ist durch das Schema gegeben: $b'', b', b'', b''', b'', b' \ldots$ Bei der erstgenannten Versuchsgruppe wurden nebenher in unregelmäßigen Zwischenräumen die Temperaturen der Bäder und der Manometer, sowie der Barometerstand bestimmt; bei den späteren Versuchen wurden diese Messungen in regelmäßiger Zeitfolge ausgeführt, indem zwischen je zwei Manometerablesungen abwechselnd eine der folgenden vier Größen bestimmt wurde: Manometertemperatur, Barometer, Temperatur des Kältebades, Temperatur des Wasserbades.

Bei den Versuchen mit tiefen Temperaturen wurde, nachdem alle Größen wiederholt gemessen waren, unmittelbar ein zweiter Versuch angereiht, der gewissermaßen die Fortsetzung des ersten bildete. Durch vorübergehende Regulierung des Gaszu- oder abflusses entfernte man den Druck zwischen den Kapillaren etwas von dem dem stationären Zustand entsprechenden, und wartete dann von neuem die Einstellung auf konstanten Druck ab. Nach Vollendung dieses zweiten Versuches wurde der Reibungsapparat von dem ausgepumpten Ballon abgeschlossen und mit dem Rest des Gasvorrates gefüllt. In diesem Zustande blieb er bis zum nächsten Versuche stehen.

Bei allen Versuchen wurde darauf geachtet, daß vor dem Konstantwerden des mittleren Manometers der Druck zwischen den Kapillaren abwechselnd größer und kleiner war, als im stationären Zustand.

Berechnung der Versuche.

Aus den Beobachtungszahlen wurden durch Mittelnehmen die Werte von b (Barometerstand), b', b'', b''', db/dt, db''/dt, T_1, T_2 für einen mittleren Zeitpunkt erhalten. Unter Berücksichtigung der Manometertemperaturen, der Kapillaritätskorrektionen und der Änderungen des Quecksilberniveaus im Gefäß erhielt man daraus die Werte von p', p'', p''', dp''/dt. Bei der Bestimmung des Kapillarenwiderstandsverhältnisses begannen die Beobachtungen schon vor Erreichung eines genügend stationären Zustandes; zur Berechnung wurden nur die Werte von der Zeit an benutzt, wo die Änderung von b'' klein und gleichförmig wird; die Bestimmung dieses Zeitpunktes ist einigermaßen willkürlich, aber von keinem nennenswerten Einfluß auf das Resultat. Bei den Versuchen in tiefen Temperaturen begannen die Beobachtungen immer erst bei genügend stationärem Zustand, weshalb hier alle gemessenen Werte benutzt wurden.

Die Berechnung geschah nach der Gleichung (4):

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{R_2^4 \lambda_1}{R_1^4 \lambda_2} \cdot \frac{p''^2 - p'''^2}{p'^2 - p''^2} \cdot \frac{1 + \alpha T_1}{1 + \alpha T_2} \cdot \frac{1 + 3\beta T_2}{1 + 3\beta T_1} \cdot \frac{1 + 4\frac{\zeta_2}{R_2}}{1 + 4\frac{\zeta_1}{R_1}} \cdot (1 + \Delta) \cdot$$

Die Berechnung wurde immer so eingerichtet, daß der Koeffizient der Reibung bei Zimmertemperatur in den Nenner kam. Wenn daher die Kapillare 1 sich auf der tiefen Temperatur befand, so ist in vorstehender Gleichung der Index 1 mit 2, (') mit (''') zu vertauschen. Bei beiderseits gleicher Temperatur $T_1 = T_2$ ist auch $\eta_1 = \eta_2$, und man erhält dann die Gleichung für das Widerstandsverhältnis:

$$(5) \qquad \frac{R_1^4 \lambda_2}{R_2^4 \lambda_1} = \frac{p''^2 - p'''^2}{p'^2 - p''^2} \cdot \frac{1 + 4\frac{\zeta_2}{R_2}}{1 + 4\frac{\zeta_1}{R_1}} \cdot (1 + \Delta).$$

Das Korrektionsglied Δ wurde in beiden Formeln nur insoweit berücksichtigt, als es von dp''/dt und db''/dt abhängt. Die daraus entstehende Korrektion betrug im Maximum 1,3/1000; bei den Versuchen in tiefen Temperaturen konnte sie fast immer vernachlässigt werden.

Der Gleitungskoeffizient in Formel (5) wurde gesetzt:

$$\zeta = 0{,}0000086 \cdot \frac{76}{p};$$

dieser Wert ergibt sich aus den Transpirationsversuchen von E. Warburg[1]), wenn

$$p = \frac{p' + p''}{2} \left(\text{bez.} = \frac{p'' + p'''}{2} \right)$$

gesetzt wird.[2])

Die erhaltenen Resultate der zur Bestimmung von $R_1^4 \lambda_2 / R_2^4 \lambda_1$ angestellten Versuche sind in Tab. I, p. 48 zusammengestellt.

Die Übereinstimmung der bei den zwei Strömungsrichtungen erhaltenen Resultate ist ein Beweis, daß in Bezug auf die angewendeten Drucke das Poisseuille-Meyersche Gesetz gültig ist.

Der aus sämtlichen Resultaten folgende Mittelwert

$$\frac{R_1^4 \lambda_2}{R_2^4 \lambda_1} = 1{,}0986$$

wurde durch Einsetzen in Gleichung (4) zur Berechnung der Versuche über die Änderung des Reibungskoeffizienten mit der Temperatur benützt.

---

1) E. Warburg, Pogg. Ann. **159.** p. 399—415. 1876.

2) Der Wert

$$p = \frac{p' + p''}{2}$$

folgt aus der für einen konstanten Gleitungskoeffizienten abgeleiteten O. E. Meyerschen Formel, wenn man dieselbe für ein unendlich kurzes Stück der Kapillare aufstellt, den Gleitungskoeffizienten umgekehrt proportional dem Druck setzt und über die ganze Länge der Kapillare integriert; Warburg hat eine angenäherte Lösung des Falles gegeben, in welchem eine inkompressible Flüssigkeit durch ein Kapillarrohr strömt,

Den Gleitungskoeffizienten bei den tiefen Temperaturen habe ich in Ermangelung einer experimentellen Grundlage der Theorie entnommen. Nach dieser ist der Gleitungskoeffizient proportional der molekularen Weglänge. Die letztere ist durch die zunächst ohne Rücksicht auf die Gleitung berechneten Versuche selbst mit genügender Annäherung gegeben. Es ist:

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{\varrho_2}{\varrho_1}\frac{L_2}{L_1}\frac{\Omega_2}{\Omega_1},$$

$$\frac{\varrho_2}{\varrho_1} = \frac{1+\alpha T_1}{1+\alpha T_2}\cdot\frac{p_2}{p_1},$$

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \frac{\sqrt{1+\alpha T_2}}{\sqrt{1+\alpha T_1}},$$

[ϱ = Dichte, L = Weglänge, Ω = Geschwindigkeit]

also:

$$\frac{\zeta_2}{\zeta_1} = \frac{L_2}{L_1} = \frac{\sqrt{1+\alpha T_2}}{\sqrt{1+\alpha T_1}}\cdot\frac{p_1}{p_2}\cdot\frac{\eta_2}{\eta_1},$$

und endlich:

$$\zeta_2 = 0{,}0000086\cdot\frac{76}{p_2}\cdot\frac{\sqrt{1+\alpha T_2}}{\sqrt{1+\alpha T_1}}\cdot\frac{\eta_2}{\eta_1},$$

wenn sich Index 1 auf Zimmertemperatur bezieht und p_2 in cm Quecksilber genommen wird.

unter der Annahme, daß der Gleitungskoeffizient dem Druck umgekehrt proportional ist, und so den etwas kleineren Wert

$$(p) = \frac{p'}{1 + \frac{p' - p''}{p'}}$$

abgeleitet. Diese Formel haben P. Breitenbach und H. Schultze angewendet, während Warburg den Druck nach beiden Formeln angibt, ohne sich für eine derselben zu entscheiden. Ich habe den arithmetischen Mittelwert vorgezogen, weil der Druck in einer gasdurchströmten Kapillare größer ist, als in einer von inkompressibler Flüssigkeit durchströmten; das ist aus nebenstehender graphischer Darstellung (Fig. 7) ersichtlich, in welcher die Abszissen die Entfernung vom Anfang der Kapillare und die Ordinaten die zugehörigen Drucke vorstellen.

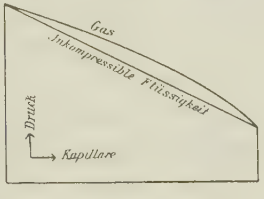


Fig. 7.

Übrigens ist die Wahl zwischen den beiden Formeln ohne nennenswerten Einfluß auf die mitgeteilten Resultate.

Tabelle I.

Widerstandsverhältnis der beiden Kapillaren.

Versuchszeit	p' (cm Queck-silber)	p'' (cm Queck-silber)	p''' (cm Queck-silber)	Widerstandsverhältnis $\frac{R_1^4 \lambda_2}{R_2^4 \lambda_1}$ ohne Berücksichtigung der Gleitung, bei der Strömungsrichtung 1—2	2—1	$\frac{R_1^4 \lambda_2}{R_2^4 \lambda_1}$ mit Berücksichtigung der Gleitung	Abweichung vom Mittelwert	Abweichung in Proz.
18. Februar 1902, 11^{14}—12^{08}	3,308	48,921	70,893	—	1,1054	1,0983	− 0,0003	−0,03
18. „ 1902, 3^{08}— 3^{36}	70,955	51,250	2,037	1,0889	—	1,0962	− 24	−0,22
19. „ 1902, 9^{40}—10^{12}	71,153	51,408	2,389	1,0898	—	1,0970	− 16	−0,15
19. „ 1902, 11^{06}—11^{42}	71,077	51,395	2,646	1,0915	—	1,0986	± 00	±0,00
19. „ 1902, 12^{58}— 1^{50}	2,724	49,002	71,040	—	1,1059	1,0986	± 00	±0,00
19. „ 1902, 2^{46}— 3^{46}	2,463	49,035	71,093	—	1,1050	1,0977	− 09	−0,08
20. „ 1902, 10^{54}—11^{38}	11,099	49,851	71,355	—	1,1039	1,0986	± 00	±0,00
20. „ 1902, 12^{42}— 1^{06}	11,322	49,892	71,414	—	1,1058	1,1005	+ 19	+0,17
20. „ 1902, 1^{56}— 2^{32}	71,392	52,215	11,651	1,0933	—	1,0985	− 01	−0,01
20. „ 1902, 3^{00}— 3^{44}	71,385	52,241	11,809	1,0942	—	1,0994	+ 08	+0,07
27. „ 1902, 10^{42}—11^{42}	31,491	53,519	70,191	—	1,1012	1,0989	+ 03	+0,03
27. „ 1902, 12^{18}—12^{58}	31,705	53,492	70,024	—	1,1006	1,0983	− 03	−0,03
27. „ 1902, 1^{38}— 2^{14}	70,037	55,264	31,963	1,0980	—	1,1005	+ 19	+0,17
27. „ 1902, 2^{40}— 3^{24}	70,030	55,280	32,101	1,0965	—	1,0989	+ 03	+0,03
						Mittelwert: 1,0986		

Nach dieser Formel ist die Gleitung bei gleichem Druck bei $-79^0\ {}^3/_5$ und bei -190^0 etwas weniger als $^1/_5$ derjenigen bei Zimmertemperatur.

Die Formel (4) hat die Gültigkeit des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes zur Voraussetzung, das bei der Ableitung der O. E. Meyerschen Gleichung eingeführt wurde. Bei -79^0 wird dieses Gesetz noch mit genügender Annäherung erfüllt sein, bei -190^0 ist es aber jedenfalls nicht mehr streng gültig. Ohne seine Voraussetzung würde in der Formel (4) statt der Faktoren:

$$\frac{p''^2 - p'''^2}{p'^2 - p''^2} \cdot \frac{1 + \alpha T_1}{1 + \alpha T_2}$$

der Ausdruck:

$$\frac{\int_{p'''}^{p''} \varrho \, d\, p}{\int_{p''}^{p'} \varrho \, d\, p} \tag{6}$$

eingehen. Zur Berechnung dieses Ausdruckes müßte die Beziehung bekannt sein, die ϱ mit T und p verbindet; da dies nicht der Fall ist, so habe ich die Versuche einstweilen nach Gleichung (4) berechnet, in der $\alpha = 0{,}00367$ gesetzt wurde.

Um den Einfluß zu beurteilen, den diese Vernachlässigung auf das Resultat hat, beachte man, daß im Zähler von (6) die Dichte ϱ des Stickstoffs bei der tiefen Temperatur T_2 steht. Dieselbe ist infolge der Abweichung vom Boyle-Gay-Lussacschen Gesetz größer als die auf Grund dieses Gesetzes berechnete. In demselben Verhältnis ist das Resultat zu klein.

Einigen Anhalt für die Größe der Abweichung bieten die Beobachtungen Holborns, denen zufolge das unter dem Anfangsdruck von 100 cm Quecksilber gefüllte Stickstoffthermometer bei -190^0 um $0{,}5^0$ zu tief zeigt. Danach ist bei dieser Temperatur und dem Druck von 30 cm Quecksilber die Dichte des Stickstoffs 0,6 Proz. zu groß; für die Verhältnisse der vorliegenden Versuche, bei denen der Druck in der kalten Kapillare zwischen 22 cm und 3 cm lag, wird der resultierende Fehler vielleicht die Hälfte betragen.

Die Resultate der in Kohlensäureschnee und flüssiger Luft ausgeführten Reibungsversuche ohne Berücksichtigung der Gleitung sind in Tab. II zusammengestellt; Tab. III enthält

Tabelle II.

Innere Reibung des Stickstoffs bei tiefen Temperaturen.

Versuchszeit	p' (cm Quecksilber)	p'' (cm Quecksilber)	p''' (cm Quecksilber)	Temp. T_W des Wasserbades	Temp. T_K des Kältebades	Strömungsrichtung	$\frac{\eta_k}{\eta_W}$ ohne Berücksichtigung der Gleitung
14. März 1902, 5^{06}— 5^{42}	4,624	20,688	71,806	+16,05°	−189,16°	2—1	0,3258
14. „ 1902, 6^{18}— 6^{54}	3,300	20,417	71,657	+16,12	−189,15	2—1	0,3260
15. „ 1902, 11^{30}—12^{06}	2,783	20,434	71,307	+16,49	−188,79	2—1	0,3316
15. „ 1902, 12^{30}— 1^{06}	3,042	20,429	71,176	+16,52	−188,75	2—1	0,3314
20. „ 1902, 4^{45}— 5^{21}	1,963	39,264	70,881	+15,99	− 78,70	2—1	0,7206
20. „ 1902, 5^{42}— 6^{45}	2,182	39,208	70,771	+16,09	− 78,69	2—1	0,7205
21. „ 1902, 6^{51}— 7^{39}	2,804	39,013	70,415	+16,51	− 78,65	2—1	0,7199
21. „ 1902, 8^{12}— 9^{00}	3,079	38,957	70,301	+16,57	− 78,68	2—1	0,7198
22. „ 1902, 5^{21}— 6^{12}	2,619	38,969	70,409	+16,86	− 78,57	2—1	0,7187
22. „ 1902, 6^{39}— 7^{27}	2,865	38,910	70,308	+16,87	− 78,65	2—1	0,7183
24. „ 1902, 4^{57}— 5^{33}	3,466	19,584	70,784	+18,04	−191,55	2—1	0,3153
24. „ 1902, 6^{03}— 6^{39}	3,759	19,610	70,680	+18,05	−191,54	2—1	0,3154
25. „ 1902, 10^{39}—11^{15}	3,213	19,601	70,301	+17,56	−190,99	2—1	0,3193
25. „ 1902, 11^{33}—12^{09}	3,447	19,610	70,173	+17,50	−190,93	2—1	0,3192
26. „ 1902, 11^{30}—12^{06}	71,208	21,420	2,971	+16,58	−191,56	1—2	0,3159
26. „ 1902, 12^{33}— 1^{09}	71,078	21,433	3,245	+16,76	−191,52	1—2	0,3164
26. „ 1902, 6^{00}— 6^{36}	71,322	21,545	3,315	+17,32	−191,26	1—2	0,3170
26. „ 1902, 6^{57}— 7^{33}	71,206	21,552	3,610	+17,21	−191,23	1—2	0,3167
27. „ 1902, 10^{42}—11^{18}	71,224	21,650	4,095	+18,87	−190,76	1—2	0,3171*)
27. „ 1902, 11^{39}—12^{15}	71,011	21,658	4,367	+18,88	−190,70	1—2	0,3177*)
27. „ 1902, 4^{30}— 5^{06}	70,878	21,657	3,618	+17,67	−190,34	1—2	0,3205*)
27. „ 1902, 5^{24}— 6^{00}	70,722	21,662	3,881	+17,46	−190,26	1—2	0,3202*)
26. April 1902, 1^{33}— 2^{09}	70,777	21,123	2,426	+17,08	−191,97	1—2	0,3145
26. „ 1902, 2^{27}— 3^{03}	70,625	21,104	2,662	+17,17	−191,96	1—2	0,3146
28. „ 1902, 11^{42}—12^{18}	71,105	21,895	3,021	+14,79	−189,96	1—2	0,3242
28. „ 1902, 12^{51}— 1^{27}	70,901	21,858	3,309	+15,02	−189,93	1—2	0,3239
29. „ 1902, 12^{00}—12^{36}	70,945	21,195	3,128	+13,90	−188,67	1—2	0,3293
29. „ 1902, 12^{54}— 1^{30}	70,869	22,198	3,380	+14,14	−188,72	1—2	0,3296

Tabelle III.

Innere Reibung des Stickstoffs bei tiefen Temperaturen.

Versuchszeit	Strömungsrichtung	Temp. T_K des Kältebades	$\frac{\eta_k}{\eta_{17}}$ mit Berücksichtigung der Gleitung	$\frac{\eta_k}{\eta_{17}}$ berech. nach Sutherland ($C = 110{,}6$)	Differenz	Differenz in Proz.
22. März 1902, 5^{21}— 6^{12}	2—1	— 78,57°	0,7206	0,7210	−0,0004	−0,06
22. „ 1902, 6^{39}— 7^{27}	2—1	— 78,65	0,7201	0,7207	— 06	−0,08
21. „ 1902, 6^{51}— 7^{39}	2—1	— 78,65	0,7210	0,7207	+ 03	+0,04
21. „ 1902, 8^{12}— 9^{00}	2—1	— 78,68	0,7210	0,7206	+ 04	+0,06
20. „ 1902, 5^{42}— 6^{45}	2—1	— 78,69	0,7209	0,7206	+ 03	+0,04
20. „ 1902, 4^{45}— 5^{21}	2—1	— 78,70	0,7208	0,7206	+ 02	+0,03
29. April 1902, 12^{00}—12^{36}	1—2	−188,67	0,3258	0,3224	+ 34	+ 1,1
29. „ 1902, 15^{54}— 1^{30}	1—2	−188,72	0,3263	0,3222	+ 41	+ 1,3
15. März 1902, 12^{30}— 1^{06}	2—1	−188,75	0,3303	0,3220	+ 83	+ 2,6
15. „ 1902, 11^{30}—12^{06}	2—1	−188,79	0,3305	0,3219	+ 86	+ 2,7
14. „ 1902, 6^{18}— 6^{54}	2—1	−189,15	0,3245	0,3204	+ 41	+ 1,3
14. „ 1902, 5^{06}— 5^{42}	2—1	−189,16	0,3242	0,3204	+ 38	+ 1,2
28. April 1902, 12^{51}— 1^{27}	1—2	−189,93	0,3215	0,3172	+ 43	+ 1,4
28. „ 1902, 11^{42}—12^{18}	1—2	−189,96	0,3215	0,3171	+ 44	+ 1,4
27. März 1902, 5^{24}— 6^{00}	1—2	−190,26	0,3198*)	0,3159	+ 39	+ 1,3
27. „ 1902, 4^{30}— 5^{06}	1—2	−190,34	0,3203*)	0,3156	+ 47	+ 1,5
27. „ 1902, 11^{39}—12^{15}	1—2	−190,70	0,3185*)	0,3141	+ 44	+ 1,4
27. „ 1902, 10^{42}—10^{18}	1—2	−190,76	0,3180*)	0,3138	+ 42	+ 1,3
25. „ 1902, 11^{33}—12^{09}	2—1	−190,93	0,3188	0,3132	+ 56	+ 1,8
25. „ 1902, 10^{39}—11^{15}	2—1	−190,99	0,3190	0,3129	+ 61	+ 2,0
26. „ 1902, 6^{57}— 7^{33}	1—2	−191,23	0,3161	0,3119	+ 42	+ 1,3
26. „ 1902, 6^{00}— 6^{36}	1—2	−191,26	0,3165	0,3118	+ 47	+ 1,5
26. „ 1902, 12^{33}— 1^{09}	1—2	−191,52	0,3155	0,3107	+ 48	+ 1,5
24. „ 1902, 6^{03}— 6^{39}	2—1	−191,54	0,3155	0,3106	+ 49	+ 1,6
24. „ 1902, 4^{57}— 5^{33}	2—1	−191,55	0,3154	0,3106	+ 48	+ 1,5
26. „ 1902, 11^{30}—12^{06}	1—2	−191,56	0,3148	0,3106	+ 42	+ 1,4
26. April 1902, 2^{27}— 3^{03}	1—2	−191,96	0,3140	0,3089	+ 51	+ 1,6
26. „ 1902, 1^{33}— 2^{09}	1—2	−191,97	0,3139	0,3089	+ 50	+ 1,6

*) Atmosphärischer Stickstoff.

dieselben Werte mit Berücksichtigung der Gleitung und zum besseren Vergleich auf eine Zimmertemperatur von 17° reduziert. Die auf die tiefe Temperatur abgekühlte Kapillare wurde vom Stickstoff immer an zweiter Stelle, also bei dem niedrigeren Drucke durchströmt.

Genauigkeit der Resultate.

Der Einfluß der Beobachtungsfehler auf die Resultate ist aus Tab. IV zu ersehen, der des Mangels an Konstanz der einzelnen Größen aus Tab. V.

Erwähnt mag noch werden, daß bei der Berechnung die Schwere des Gases nicht berücksichtigt wurde; der Druck an Anfang und Ende der Kapillaren ist infolge der Höhendifferenz nicht genau der gleiche als an den Manometerkuppen; andererseits vermehrt bez. verringert die Schwere des Gases in den Kapillaren die Wirkung des treibenden Druckes; beide an sich sehr geringfügige Vernachlässigungen sind um so mehr berechtigt, als sie einander entgegenwirken.

Nach den Tab. IV und V ist zu erwarten, daß die einzelnen Resultate bis auf wenige Tausendstel ihres Wertes übereinstimmen, wenn die durch die Verschiedenheit der Temperaturen bedingten Abweichungen berücksichtigt werden. Tatsächlich stimmen die Bestimmungen des Widerstandsverhältnisses sowohl als auch die der Reibungskoeffizienten bei tiefen Temperaturen innerhalb dieser Grenzen im allgemeinen sehr befriedigend überein; nur die beiden Versuche vom 15. März ergeben Werte, welche zwar unter sich in guter Übereinstimmung, aber mehr als 1 Proz. größer sind, als bei der betreffenden Temperatur allen übrigen Beobachtungen zufolge zu erwarten wäre. Hier muß ein gröberer Versuchsfehler angenommen werden.

Worin dieser bestanden hat, vermag ich nicht anzugeben; da atmosphärischer Stickstoff dieselben Werte der Reibungsänderung mit der Temperatur liefert als chemischer, so wird kaum eine etwaige Verunreinigung des Gases für die Abweichung verantwortlich gemacht werden können. Möglicherweise ist die folgende Vermutung nicht ungerechtfertigt. Am 18. März brach das äußere Vorkühlungsrohr der Kapillare 1

Tabelle IV.

Beobachtungsfehler,

welche das Resultat um $^1/_{1000}$ seines Wertes beeinflussen.

Gemessene Größe	Versuche zur Bestimmung des Widerstandsverhältnisses der Kapillaren			Versuche bei der Temperatur des Kohlensäureschnees	Versuche bei der Temperatur der flüssigen Luft
	1. Gruppe, kleinster Druck = ca. 2,5 cm	2. Gruppe, kleinster Druck = ca. 11,5 cm	3. Gruppe, kleinster Druck = ca. 32 cm		
Barometerstand	±0,048	±0,066	±0,14	+0,033	+0,017
Erstes Manometer (größter Druck)	±0,017	±0,017	±0,013	+0,025	+0,032
Zweites „ (mittlerer „)	∓0,012	∓0,012	±0,010	−0,014	−0,010
Drittes „ (kleinster „)	±0,59	±0,11	±0,032	+0,38	+0,078
Temperatur des Wasserbades .	—	—	—	+0,29°	+0,29°
„ „ Kältebades . .	—	—	—	−0,19°	−0,08°
Mittlerer Ausdehnungskoeffizient des Stickstoffs	—	—	—	+0,0000079 = +0,22 %	+0,0000016 = +0,042 %
Mittlerer linearer Ausdehnungskoeffizient des Glases . . .	—	—	—	−0,0000036 = −51 %	−0,0000016 = −23 %
Gleitungskoeffizient	+16 %	+22 %	+47 %	+31 %	−42 %

Tabelle V.

Zeitliche Änderungen,

welche das Resultat um $^1/_{1000}$ seines Wertes beeinflussen.

Das Resultat wird um $^1/_{1000}$ seines Wertes beeinflußt durch:	Versuche zur Bestimmung des Widerstandsverhältnisses der Kapillaren			Versuche bei der Temperatur des Kohlensäureschnees	Versuche bei der Temperatur der flüssigen Luft
	1. Gruppe kleinster Druck = ca. 2,5 cm	2. Gruppe kleinster Druck = ca. 11,5 cm	3. Gruppe kleinster Druck = ca. 32 cm		
Zunahme des Barometerstandes pro Minute . . .	∓0,0021 cm	∓0,0021 cm	∓0,0015 cm	−0,003 cm	−0,006 cm
„ „ mittleren Manometers pro Minute .	±0,0012 „	±0,0012 „	±0,0009 „	+0,002 „	+0,004 „
„ der Temperatur des Wasserbades pro Min.	±0,11°	±0,10°	±0,08°	+0,35°	+1,0°
„ „ „ „ Kältebades „ „	—	—	—	+0,16°	+0,08°
„ „ Zimmertemperatur pro Minute . .	±0,013°	±0,013°	±0,009°	+0,027°	+0,12°
Sinken der Oberfläche des Kältebades pro Minute	—	—	—	+0,24 cm	+0,14 cm

bei einem verhältnismäßig geringen Anstoßen an der unteren Biegung auseinander, welcher Schaden gleich darauf durch geringes Verkürzen und Zusammenblasen des betreffenden Rohres repariert wurde. Würde man annehmen, daß an der betreffenden Stelle schon vorher ein Sprung bestanden habe, so könnte daraus die Abweichung erklärt werden. Indessen wird nicht verkannt, daß jeder weitere Anhalt für die ausgesprochene Vermutung fehlt.

Auch die beiden Versuche vom 25. März zeigen eine auffallend große Abweichung; doch liegt diese noch an der Grenze der zulässigen Fehler; jedenfalls liegt kein genügender Grund zur Verwerfung der beiden Werte vor.

Die absolute Genauigkeit der erhaltenen Werte für die Änderung der Reibung mit der Temperatur hängt in erster Linie von der Genauigkeit der Eichung des Platinthermometers ab, sodann von der Abweichung des Gases vom Boyle-Gay-Lussacschen Gesetz. Beide Punkte wurden bereits erörtert.

Vergleichung der Beobachtungen mit der Theorie.

Die Resultate der vorliegenden Versuche wurden mit der Theorie von Sutherland verglichen, indem für die betreffenden Temperaturen die Werte berechnet wurden:

$$(7) \qquad \frac{\eta_k}{\eta_{17^0}} = \left(\frac{\theta_k}{\theta_0 + 17}\right)^{1/2} \frac{1 + \frac{C}{\theta_0 + 17}}{1 + \frac{C}{\theta_k}}.$$

θ_k bedeutet die absolute Temperatur des Kältebades; θ_0, die absolute Temperatur des schmelzenden Eises, wurde nach Chappuis[1]) gleich 273,04° gesetzt.

Es ist zunächst zu erörtern, ob die vorstehende Formel auch dann noch berechtigt ist, wenn das Verhalten des Gases von dem eines idealen Gases merklich abweicht. Die Prüfung dieser Frage hat sich auf zwei Hauptpunkte zu erstrecken: 1. auf die bei Einführung der Kohäsionskraft durch Suther-

1) P. Chappuis, Rapports prés. au Congrès Internat. à Paris, I, p. 133. 1900.

land begangene Vernachlässigung, 2. auf die bei Ableitung von Formel (7) gemachten Annahmen.

Sutherland selbst nimmt die Gültigkeit seiner Ableitung nur für Gase oberhalb der kritischen Temperatur und bei nicht zu großem Druck in Anspruch. Bei Dämpfen unterhalb der kritischen Temperatur, bei denen der Fall häufig eintritt, daß Moleküle geschlossene Kurven um ihren gemeinsamen Schwerpunkt beschreiben, nimmt er an, daß die ohne Zusammenstoß durch die Anziehungskraft bewirkte Ablenkung der Molekülbahnen die Reibung wesentlich beeinflussen würde. Dieser Faktor ist bei der Aufstellung der Sutherlandschen Formel nicht berücksichtigt. Über die Zulässigkeit dieser Vernachlässigung kann nur die Erfahrung entscheiden.

Was den zweiten Punkt betrifft, so wurde die Gleichung (7) aus der anderen:

$$\eta = k \,.\, \varrho \,.\, L \,.\, \Omega$$

abgeleitet. Dabei wurde einerseits die Annahme gemacht, daß die Weglänge bei gleicher Temperatur umgekehrt proportional der Dichte sei, andererseits wurde die Temperatur als ein Maß der Geschwindigkeit eingeführt, während sie in Wirklichkeit ein Maß der mittleren lebendigen Kraft eines Moleküles ist. Beide Annahmen sind nur so lange berechtigt, als die Masse der Moleküle unverändert ist. Hier muß also eine spezielle Hypothese über den Grund der Abweichung vom idealen Gaszustand der Betrachtung zu Grunde gelegt werden.

Sieht man die van der Waalsschen Vorstellungen als die Ursache jener Abweichungen an, so ist die Geschwindigkeit der Moleküle im Innern des Gases gleich derjenigen in einem idealen Gase mit Molekülen derselben Masse, und die umgekehrte Proportionalität zwischen Dichte und Weglänge bleibt bestehen, wenn man von dem geringen Einfluß der Änderung des von den Molekülen erfüllten Raumes absieht. Angesichts der bekannten Erfolge dieser Theorie liegt es nahe, sich derselben anzuschließen; es darf aber nicht übersehen werden, daß die, freilich mit den Voraussetzungen nicht identische van der Waalssche Gleichung wohl die Abhängigkeit des Temperaturdruck-Koeffizienten von der Dichte, nicht aber die von der Temperatur erklärt.

Sucht man andererseits die Ursache der Abweichung vom idealen Gaszustand in der Bildung zusammengesetzter Moleküle, so sind die bei Ableitung der Gleichung (7) gemachten Annahmen nicht mehr erfüllt. Die Geschwindigkeit ist dann geringer, das Produkt aus Dichte und Geschwindigkeit, $\varrho\,\Omega$, größer als in einem idealen Gase mit Molekülen von der gleichen Masse wie die einfachen Moleküle, während sich über die Weglänge wenig aussagen läßt. Man könnte zu der Annahme versucht sein, daß durch Verdoppelung einer Anzahl Molekeln deren Querschnitt nicht abnehmen, die Weglänge daher nicht zunehmen könne. Wenn wir aber mit Sutherland die Weglänge als bestimmt durch den scheinbaren Querschnitt der Moleküle ansehen, der infolge ihrer gegenseitigen Anziehung größer ist als der wirkliche, so würde in jener Annahme bereits die Hypothese liegen, daß die zwischen einer einfachen und einer Doppelmolekel wirkende Anziehungskraft nicht kleiner sein kann als die zwischen zwei einfachen Molekülen.

Bei Annahme der Bildung von zusammengesetzten Molekülen läßt sich sohin von vornherein nichts über den vermutlichen Einfluß auf die innere Reibung aussagen.

Wir kehren nun zur zahlenmäßigen Berechnung der Formel (7) zurück.

Für die Konstante C liegen leider bei höherer Temperatur keine genaueren Bestimmungen vor. Sutherland hat aus v. Obermayers Beobachtungen $C = 84$ berechnet, hält jedoch diesen Wert in Anbetracht der großen Abweichung von dem Werte der Konstante C für Luft nicht für richtig; er zog daher vor, C für Stickstoff durch Extrapolation aus dem aus Holmans Messungen folgenden Werte 113 für Luft und dem aus v. Obermayers Bestimmungen sich ergebenden Werte 127 für Sauerstoff zu berechnen und erhielt so $C = 109$.

Angesichts dieser Unsicherheit habe ich den Wert C aus den Versuchen bei der Temperatur des Kohlensäureschnees abgeleitet; es ergab sich $C = 110{,}6$; mit diesem Wert wurde das Verhältnis η_k / η_{17^0} nach Formel (7) für die Temperaturen des Kohlensäureschnees und der flüssigen Luft berechnet. Die so erhaltenen Zahlen sind in der Tab. III aufgeführt und in die graphische Darstellung auf Taf. III eingetragen.

Die Abhängigkeit dieser Werte von der Wahl der Konstante C ist gegeben durch:

$$\frac{d}{dC}\left(\frac{\eta_k}{\eta_{17_0}}\right) = -\frac{0{,}78}{1000}\cdot\frac{\eta_k}{\eta_{17^0}} \text{ bei } T_k = -78{,}7^0$$

$$\frac{d}{dC}\left(\frac{\eta_k}{\eta_{17^0}}\right) = -\frac{2{,}7}{1000}\cdot\frac{\eta_k}{\eta_{17^0}} \text{ bei } T_k = -190^0.$$

Die Besprechung der Resultate geschieht am besten an Hand der Taf. III. Bei der Temperatur der flüssigen Luft liegen die beobachteten Werte etwas abseits von der berechneten Kurve, und zwar beträgt die Differenz ungefähr 1,4 Proz. Die Berücksichtigung der Abweichung des Stickstoffs vom Boyle-Gay-Lussacschen Gesetz wird den Unterschied noch um etwa 0,3 Proz. vergrößern.

Bei Betrachtung der in größerem Maßstab gehaltenen Detaildarstellung der Versuche mit flüssiger Luft bemerkt man, daß die Abweichung der einzelnen Werte mit fallender Temperatur größer wird. Das kann der Ausdruck einer allmählichen Entfernung der Reibung von dem theoretischen Wert sein, wahrscheinlicher ist es wohl die Folge einer fehlerhaften Extrapolation der Temperatur unterhalb — 183,25°. Diese Annahme würde voraussetzen, daß der Gradwert bei der Extrapolation um 0,03° zu klein angenommen wurde. Verlängert man die durch die Beobachtungspunkte bestimmte Gerade bis — 183,25°, so beträgt hier die Abweichung von der entsprechenden Sehne der Sutherlandschen Kurve nur 0,7 Proz., wozu noch die 0,3 Proz. für die Abweichung vom Boyle-Gay-Lussacschen Gesetz hinzukommen.

Für die Prüfung, inwieweit diese Abweichung von insgesamt 1 Proz. beim Siedepunkt des Sauerstoffs durch Messungsfehler hervorgerufen sein kann, kommen zwei Punkte in Betracht: Die Temperaturbestimmung der flüssigen Luft und die Wahl der Konstante C, die ihrerseits wieder im wesentlichen von der Temperaturbestimmung des Kohlensäureschnees abhängt. Hierbei ist zu beachten, daß die Temperatur bei der Vergleichung von Theorie und Experiment doppelt eingeht. Ist die Temperatur des Kältebades zu hoch gemessen, so erscheint das transpirierte Volumen zu groß, die Reibung also zu klein; sodann wird die Reibung nach der Sutherlandschen Formel

für die zu hohe Temperatur berechnet, fällt also zu groß aus. Der beiderseitige Einfluß des Temperaturfehlers addiert sich demnach.

Um die Abweichung aus einem Fehler der Thermometereichung beim Siedepunkt des Sauerstoffs allein zu erklären, müßte man voraussetzen, daß dessen Temperatur um 0,44° zu tief angenommen worden sei. Andererseits würde der um 4 kleinere Wert der Konstante $C = 106{,}6$ beim Siedepunkt des Sauerstoffs Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment herbeiführen; dann müßte man bei $-78{,}7°$ einen Fehler von $+0{,}32°$ in der Temperaturmessung annehmen.

Beide Fehler sind wohl noch innerhalb der Fehlergrenzen der Thermometereichung gelegen; jede der beiden Möglichkeiten könnte folglich für sich allein die Abweichung erklären, um so mehr beide zusammen. Hinzuzufügen ist, daß der nach Holborn für die Siedetemperatur des Sauerstoffs gesetzte Wert der niedrigste der von den verschiedenen Forschern gefundenen Werte ist, und daß die in Rechnung gesetzte Konstante C größer ist als die von Sutherland angegebene; es ist danach wahrscheinlich, daß tatsächlich sowohl die Siedetemperatur des Sauerstoffs als die Konstante C in dem Sinne zu verbessern sein werden, durch den die Beobachtungen der Theorie genähert werden.

Somit ergibt sich für die vorliegende Untersuchung das

Schlußresultat.

Die Sutherlandsche Formel stellt mit großer Annäherung die Reibung des Stickstoffs bis zur Temperatur der flüssigen Luft dar. Die gefundene Abweichung von ungefähr $1\,{}^1/_2$ Proz. bei der Temperatur der flüssigen Luft liegt innerhalb der Fehlergrenzen der Temperaturmessung; sie könnte aber auch bedingt sein durch die Abweichung des Stickstoffs vom idealen Gaszustand. Durch eine genauere Eichung des verwendeten Platinwiderstandthermometers sowie die Berücksichtigung der Abweichung des Stickstoffs vom Boyle-Gay-Lussacschen Gesetz hoffe ich nachträglich die Sicherheit des Resultates erhöhen zu können.

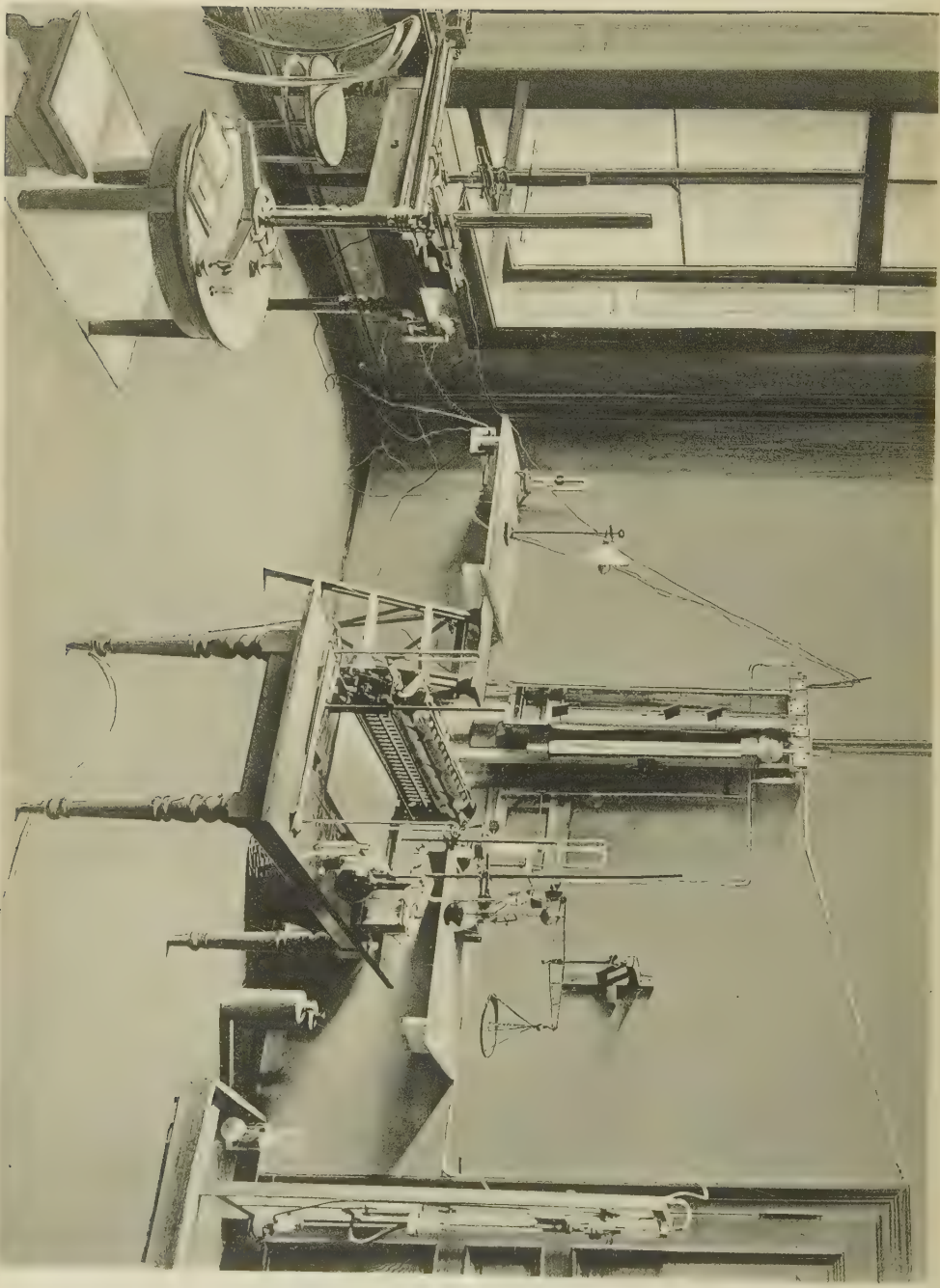
München, Physik. Inst. d. Univ., im Juni 1902.

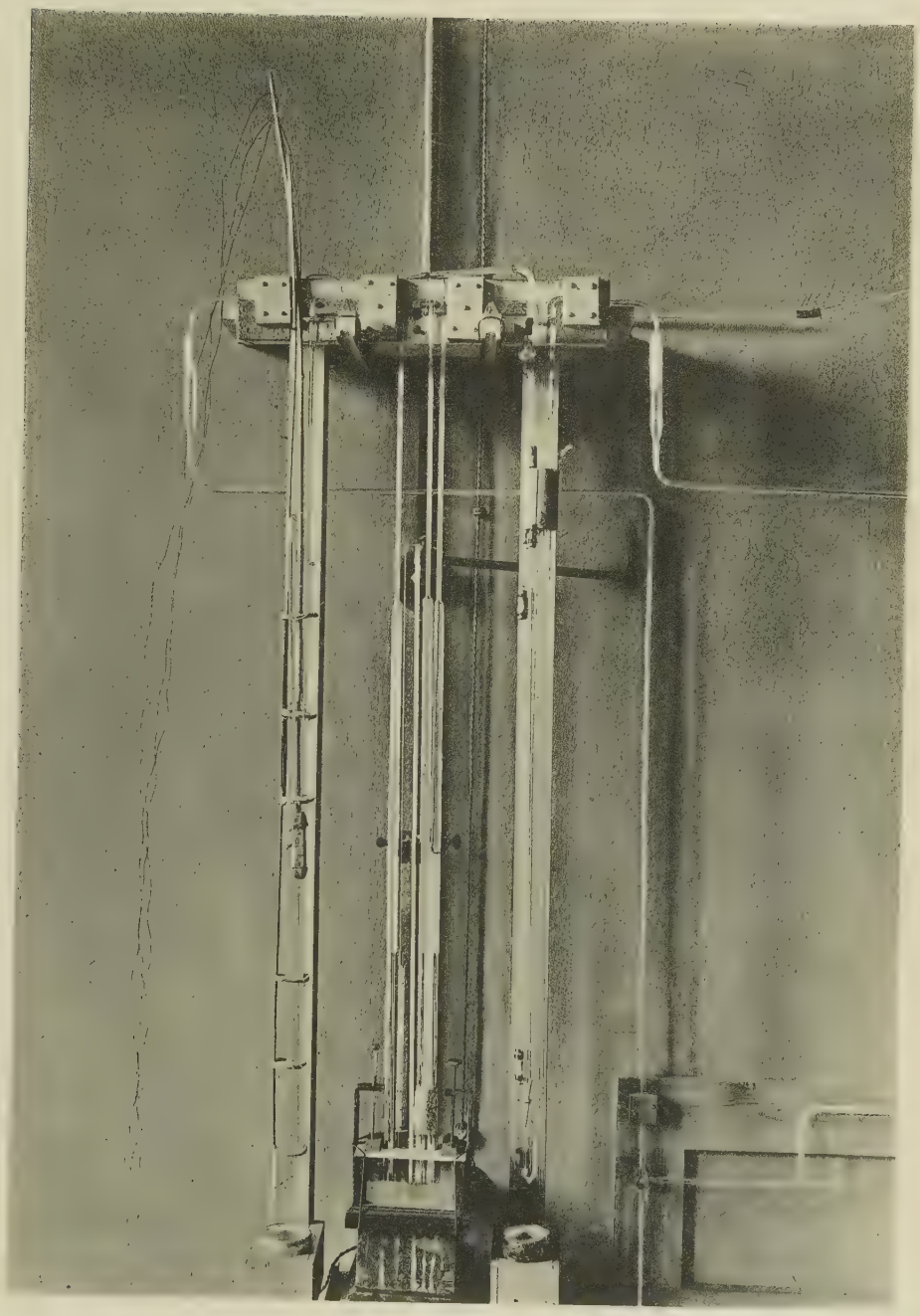
Lebenslauf.

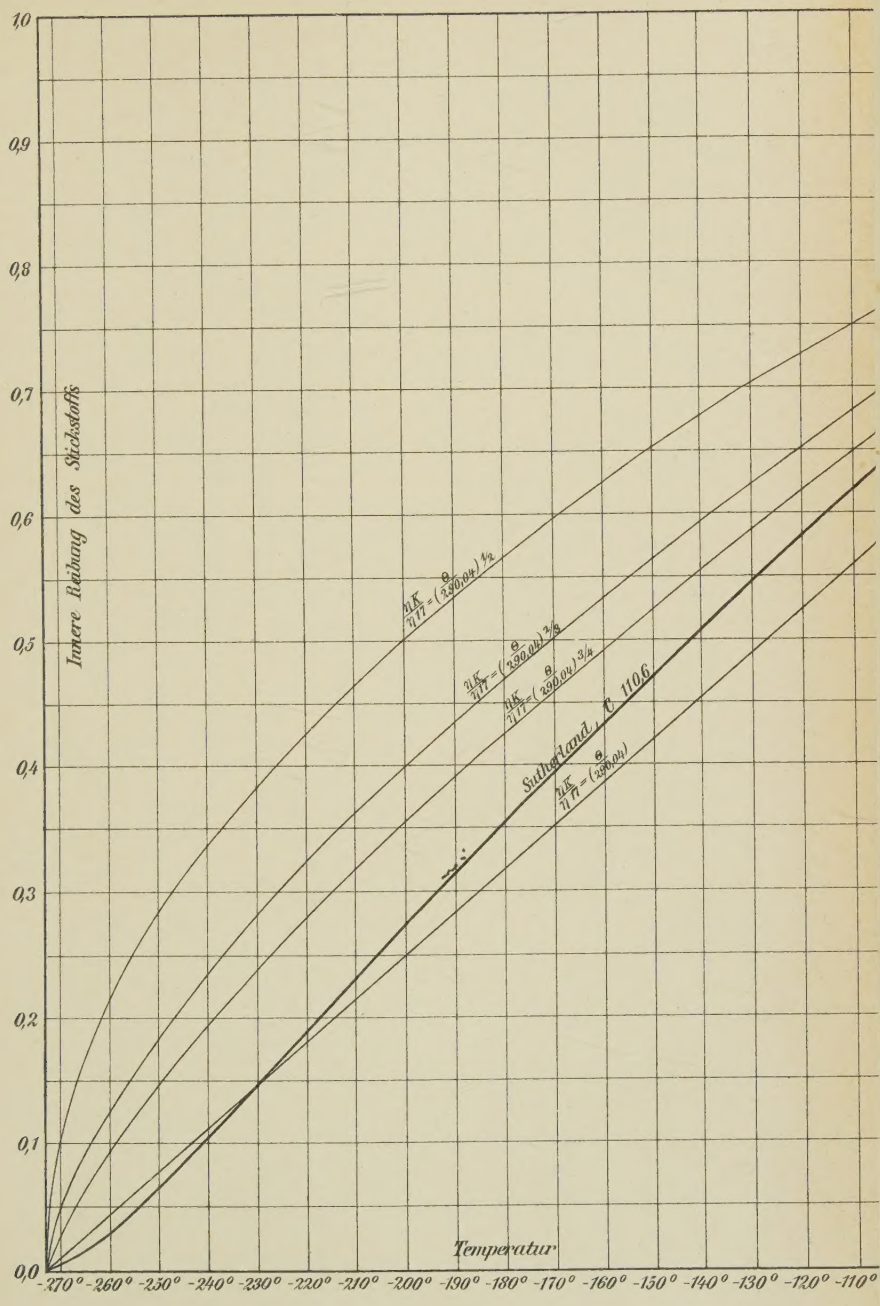
Geboren am 21. Dezember 1875 zu Nürnberg als Sohn des damaligen Assistenzarztes, jetzigen Generalstabsarztes der Armee, Dr. Wilhelm Bestelmeyer, und seiner Ehefrau Johanna geb. Schatt, besuchte ich von 1884 an die Gymnasien zu Nürnberg und Ansbach, woselbst ich 1893 absolvierte. Nach einjährigem Militärdienst widmete ich mich dem Studium der Mathematik und Physik an den Universitäten zu München und Berlin, sowie an der technischen Hochschule zu München. In den Jahren 1896 und 1898 legte ich die beiden Abschnitte der Lehramtsprüfung für Mathematik und Physik ab. Durch eine schwere, akute Infektionskrankheit erlitt mein Studium eine Unterbrechung vom Frühjahr 1899 bis Sommer 1900. Nach vollständiger Wiederherstellung arbeitete ich seitdem im physikalischen Institute der Universität München.

München, Juni 1902.

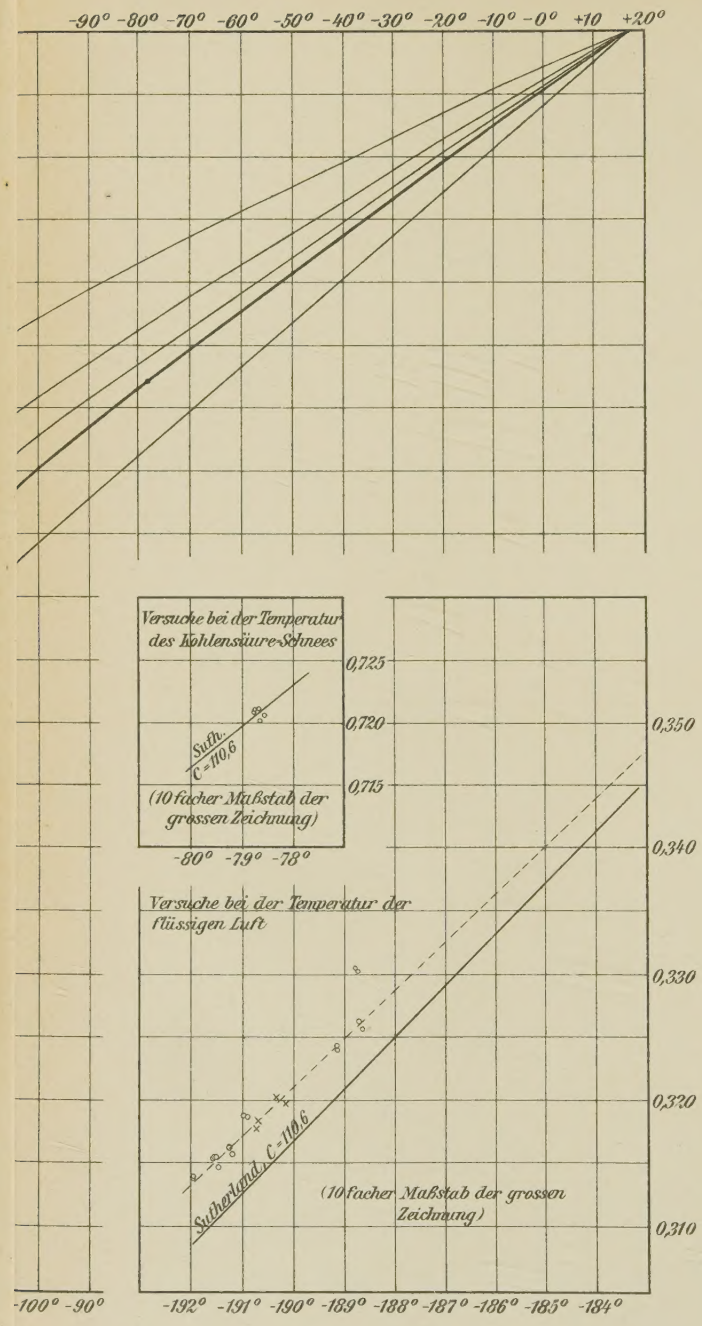
Adolf Bestelmeyer.







Innere Reibung des Stickstoffs
Temperatur
Sutherland, C 110,6
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
-270° -260° -250° -240° -230° -220° -210° -200° -190° -180° -170° -160° -150° -140° -130° -120° -110°


-90° -80° -70° -60° -50° -40° -30° -20° -10° -0° +10 +20°
Versuche bei der Temperatur des Kohlensäure-Schnees
0,725
0,720
0,715
Suth. C=110,6
(10facher Maßstab der grossen Zeichnung)
-80° -79° -78°
0,350
0,340
0,330
0,320
0,310
Versuche bei der Temperatur der flüssigen Luft
Sutherland, C=110,6
(10facher Maßstab der grossen Zeichnung)
-100° -90°
-192° -191° -190° -189° -188° -187° -186° -185° -184°